



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

SÁVIO ALVES DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTE FOTOCATALÍTICO INTEGRADO À
BASE DE OG- α Fe₂O₃ PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Recife
2023

SÁVIO ALVES DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTE FOTOCATALÍTICO INTEGRADO À
BASE DE OG- α Fe₂O₃ PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de bacharel em
Engenharia Química

Orientador: Dr. Welenilton José do Nascimento Júnior

Coorientador: Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

Recife

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Oliveira, Sávio Alves de.

Desenvolvimento de adsorvente fotocatalítico integrado à base de OG-aFe₂O₃
para tratamento de efluentes / Sávio Alves de Oliveira. - Recife, 2023.

58

Orientador(a): Welenilton José do Nascimento Júnior

Coorientador(a): Maurício Alves da Motta Sobrinho

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -
Bacharelado, 2023.

1. Adsorventes fotocatalíticos integrados. 2. Adsorção. 3. Fotocatálise
heterogênea. 4. Óxido de grafeno. 5. Montmorillonita. I. Nascimento Júnior,
Welenilton José do. (Orientação). II. Motta Sobrinho, Maurício Alves da.
(Coorientação). IV. Título.

620 CDD (22.ed.)

SÁVIO ALVES DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTE FOTOCATALÍTICO INTEGRADO À
BASE DE OG- α Fe₂O₃ PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de bacharel em
Engenharia Química

Aprovado em: 04/10/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Welenilton José do Nascimento Júnior (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Jenyffer Medeiros Campos Guerra (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Felipe Pedro da Costa Gomes (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A princípio, agradeço à minha mãe Verônica Alves, meu pai Manoel de Oliveira e minha irmã Samara de Oliveira por sempre me aconselharem, ajudarem e possibilitarem meu desenvolvimento em todas as partes de interesse em minha vida, sempre serei grato.

Agradeço ao professor Dr. Welenilton Nascimento pela prontificação e aceite imediato ao convite em me orientar na elaboração deste trabalho.

A todas as amigadas desenvolvidas durante a jornada do curso, principalmente a Beatriz Ojaimi e Sophia Carvalho. Grato pelas motivações, esperanças conjuntas, momentos felizes e compartilhamento desta jornada de crescimento gradual que nos condiciona durante a formação.

A todas as amigadas que estiveram comigo em momentos externos à graduação, ênfase a Cirlene Menezes, Rute Venceslau, Marcus Ferreira e Guilherme Azevedo. Obrigado por me manterem confiante, racional e disposto sempre que necessário.

À Universidade Federal de Pernambuco, em realce ao Departamento de Engenharia Química, onde passei os últimos 5 anos almejando conhecimento e abraçando oportunidades de amplificação acadêmica e profissional. Em destaque a todos os meus professores, orientadores em iniciações científicas e monitorias.

RESUMO

Técnicas avançadas de tratamento de poluentes aquosos vêm se mostrando cada vez mais flexíveis a fim de alcançar uma melhor eficiência e viabilidade técnica na remoção de contaminantes orgânicos emergentes. Uma alternativa pertinente emprega o uso de adsorventes fotocatalíticos integrados, materiais que combinam a adsorção com a fotocatalise heterogênea, tomando como objetivo majoritário a remoção de poluentes secundários gerados e possibilitando a mineralização de espécies orgânicas em meio aquoso. Neste trabalho, foi sintetizado um material híbrido base OG- α Fe₂O₃ produzido a partir da co-precipitação do Fe(III) sobre as folhas de Óxido de Grafeno (OG). O nanomaterial foi submetido à metodologia de impregnação química assistida por ultrassom em montmorillonita (MMT) e um novo material foi produzido por uma etapa adicional de calcinação a 300 °C sendo avaliados de acordo com a avaliação comparativa via testes de afinidade, configurando dois materiais distintos: OG- α Fe₂O₃-MMT e OG- α Fe₂O₃-MMT/300. Os testes foram realizados em um reator fotocatalítico que garantiu a exposição à radiação UVC e agitação contínua para análise de remoção dos corantes sintéticos azul de metileno e amarelo tartrazina por descoloração da solução bem como avaliou-se a remoção dos fármacos propranolol e cloroquina. O OG- α Fe₂O₃-MMT/300 apresentou um desempenho fotocatalítico superior quando comparado ao OG- α Fe₂O₃-MMT. As caracterizações de MEV e DRX que possibilitaram aferir o comportamento de compactação da área específica do AFCl após a calcinação bem como os picos que confirmam a decoração do OG com hematita e impregnação na MMT. A natureza aniônica do amarelo, diferente do azul, mostrou-se limitante no percentual de remoção para ambos os materiais. Os resultados dos percentuais de remoção de azul de metileno e amarelo de tartrazina foram estimados em $77,14 \pm 0,3\%$ e $9,49 \pm 0,5\%$ para o material não calcinado, de forma respectiva, e em $92,79 \pm 1,2\%$ e $14,3 \pm 0,85\%$ para o material calcinado. Já no caso dos fármacos propanol e cloroquina, o material não calcinado não apresentou remoção no limite de quantificação para o propanolol e $1,96 \pm 0,1\%$ para a cloroquina e o compósito tratado apresentou $87,71 \pm 2,5\%$ e $88,07 \pm 1,0\%$, respectivamente.

Palavras-chave: *adsorventes fotocatalíticos integrados; adsorção; fotocatalise heterogênea; óxido de grafeno; montmorillonita.*

ABSTRACT

Advanced techniques for the treatment of aqueous pollutants are proving increasingly flexible in order to achieve better efficiency and technical feasibility in the removal of emerging organic contaminants. A feasible alternative employs the use of integrated photocatalytic adsorbents, materials that combine the adsorption operation with heterogeneous photocatalysis aiming the removal of secondary pollutants generated and enabling the mineralization of organic species in an aqueous medium. In this work, a hybrid material was synthesized using OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ produced from the co-precipitation of Fe(III) on the graphene oxide (OG) sheets. The nanomaterial was subjected to the methodology of ultrasound-assisted chemical impregnation in montmorillonite clay and a new material followed by a calcination step was evaluated according to the comparative evaluation via affinity tests. The tests were performed in a photocatalytic reactor that ensured exposure to UVC radiation and continuous stirring for analysis of the removal of synthetic dyes methylene blue and tartrazine yellow by discoloration of the solution, as well as the removal of the drugs propranolol and chloroquine. The integrated photocatalytic adsorbent (IPCA) OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT/300, a result of the heat treatment, showed superior photocatalytic performance when compared to OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT. This was evident through the characteristics of SEM and XRD that made it possible to assess the compaction behavior of the specific area and structure of the AFCl after calcination. The anionic nature of tartrazine dye, different from methylene blue, limited its removal by both materials. The results of the percentages of removal of blue and yellow dyes were estimated at $77.14 \pm 0.3\%$ and $9.49 \pm 0.5\%$ for the non-calcined material, respectively, and at $92.79 \pm 1.2\%$ and $14.3 \pm 0.85\%$ for the calcined material. In the case of pharmaceuticals propranolol and chloroquine, the non-calcined material did not present removal at the limit of quantification for propranolol and $1.96 \pm 0.1\%$ for chloroquine and the treated composite presented $87.71 \pm 2.5\%$ and $88.07 \pm 1.0\%$, respectively.

Keywords: *integrated photocatalytic adsorbents; adsorption; heterogeneous photocatalysis; graphene oxide; montmorillonite.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01. Estrutura molecular do corante azul de metileno	16
Figura 02. Estrutura molecular do corante amarelo tartrazina.....	17
Figura 03. Estruturas moleculares do propranolol (à esquerda) e da cloroquina (à direita).	17
Figura 04. Ilustração do processo adsortivo in situ.....	20
Figura 05. Suspensões de OG- α Fe ₂ O ₃ pré lavagem (a) e pós lavagem (b).	35
Figura 06. Argila após processo de peneiramento mecânico (a), do AFCl produzido após a rotoevaporação a 70 °C (b) e do AFCl após secagem (c).	36
Figura 07. Microscopias eletrônicas para o (a) OG- α Fe ₂ O ₃ nas ampliações de 2000x (à esquerda) e 10000x (à direita) e para o OG- α Fe ₂ O ₃ -MMT (b) e OG- α Fe ₂ O ₃ -MMT/300 (c) nas ampliações de 3000x (à esquerda) e 10000x (à direita).	37
Figura 08. Análises DRXs para o (a) OG- α Fe ₂ O ₃ , OG- α Fe ₂ O ₃ -MMT (b) e OG- α Fe ₂ O ₃ -MMT/300 (c).	39
Figura 09. Gráfico comparativo dos percentuais de remoção dos corantes sintéticos AM e AT para o OG- α Fe ₂ O ₃ -MMT e OG- α Fe ₂ O ₃ -MMT/300.	43
Figura 10. Gráfico comparativo dos percentuais de remoção dos fármacos PRO e CQ para o OG- α Fe ₂ O ₃ -MMT e OG- α Fe ₂ O ₃ -MMT/300.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Potenciais padrão de redução dos principais oxidantes	21
Tabela 02. Tabela comparativa entre processos adsortivos e POAs.....	25
Tabela 03. Exemplificações de combinações de AFCIs para tratamento de COEs em fase aquosa.....	31
Tabela 04. Concentrações, proporções e comprimentos de onda de leitura no UV-Vis para os contaminantes utilizados nos ensaios de fotodegradação	41
Tabela 05. Remoção dos poluentes utilizando OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ e OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3/300$	41

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

•O ²⁻⁻	Radical superóxido
•OH	Radical hidroxila
AFCI	Adsorvente Fotocatalítico Integrado
AM	Azul de Metileno
AT	Amarelo Tartrazina
COE	Contaminantes Orgânicos Emergentes
CQ	Cloroquina
Fe ₂ O ₃	Hematita
Fe _x O _y	Óxido de ferro genérico
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer.</i>
IPCA	<i>Integrated Photocatalyst Adsorbent</i>
IUPAC	do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MetOH	Álcool metílico
MMT	Montmorillonita
OG	Óxido de Grafeno
POA	Processos Oxidativos Avançados
PRO	Propranolol
UV	Radiação Ultravioleta
UVA	Radiação Ultravioleta A
UVB	Radiação Ultravioleta B
UVC	Radiação Ultravioleta C

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 OCORRÊNCIA DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS NO MEIO AMBIENTE..	15
2.1.1 Azul de metileno e Amarelo de tartrazina	16
2.1.2 Propranolol e Cloroquina	17
2.2 TECNOLOGIAS AVANÇADAS APLICADAS NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E CORANTES EM TRATAMENTO DE EFLUENTES	18
2.2.1 Adsorção.....	19
2.2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	20
2.2.3 Fotocatálise heterogênea: Processo Fenton e foto-Fenton	21
2.2.3.1 Processo Fenton	22
2.2.3.2 Processo foto-Fenton	23
2.2.3.3 Radiação Ultravioleta	24
2.2.3.4 Processos integrados	25
2.3 DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS PARA A ADSORÇÃO FOTOCATALÍTICA INTEGRADA.....	26
2.3.1 Óxido de grafeno	26
2.3.2 Hematita nanoestruturada (α -Fe ₂ O ₃)	27
2.3.3 Imobilização de nanocompósitos (OG- α Fe ₂ O ₃)	28
2.3.4 Matrizes macroscópicas para ancoragem de nanomateriais	28
2.3.5 Montmorillonita	29
2.3.6 Adsorventes Fotocatalíticos Integrados (AFCIs).....	30
3 METODOLOGIA.....	31
3.1 SÍNTESE DE OXIDO DE GRAFENO.....	31
3.2 DECORAÇÃO DE OG COM α -Fe ₂ O ₃	32
3.3 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE FOTOCATALÍTICO	33
3.4 CARACTERIZAÇÃO	33
3.5 TESTES DE AFINIDADE	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 SÍNTESE DO AFCI.....	34
4.2 CARACTERIZAÇÕES.....	36

4.2.1 Microscopia de varredura eletrônica	36
4.2.2 Difração de Raios-X.....	38
4.3 ENSAIOS DE AFINIDADE	40
5 CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

O aprimoramento de técnicas analíticas ao longo das décadas tem evidenciado a presença de produtos farmacêuticos classificados como Contaminantes Orgânicos Emergentes (COEs) em baixas concentrações em diferentes matrizes ambientais, incluindo os corpos hídricos (Naves; Barbosa; Lacerda, 2022). Somado a isso, o uso e descarte inapropriado dos compostos inerentes a essas formulações configuram-se como problemáticas emergenciais um panorama de análise de riscos e impactos ambientais de forma direta (Silva; Leão, 2019).

Dentre os principais impactos associados à existências de compostos farmacêuticos em mananciais, é possível destacar as alterações físicas, químicas e biológicas devido ao potencial de biotransformação, à natureza recalcitrante e bioacumulação atrelados à ação dessas substâncias (Naddeo *et al.*, 2020; Sgroi *et al.*, 2020). Nesse viés, torna-se possível alterar ecossistemas de forma significativa encadeando uma série de efeitos ambientais nocivos adversos, minimizando a conceitabilidade à vida de seres aquáticos (Brodin *et al.*, 2014). Além disso, há contribuição no desfasamento até mesmo o sistema de abastecimento de água potável, estabelecendo condições limítrofes à qualidade de vida humana e configurando a necessidade de tratamentos mais robustos que atenda às características de destinação de águas residuais (Koopaei e Abdollahi, 2017).

Em consonância das diretrizes que regem o descarte de efluentes, o poder público torna-se coagido no acatamento de meios legais que contribuam para a diminuição de panoramas com essa perspectiva de necessidade de processos alternativos. Portanto, os requisitos legais e condicionantes ambientais exigem, cada vez mais, a adequação de rigidez das legislações ecossistêmicas. De acordo com Melo *et al.*, (2009), essa conjuntura exige que os estudos direcionados ao desenvolvimento tecnológico sejam cada vez adequados de forma ainda mais crítica, já que os métodos tradicionais são ineficazes e custosos frente a esses Contaminantes Orgânicos (COEs).

Em contrapartida à adoção de técnicas de alto valor agregado, a operação unitária de adsorção apresenta-se como uma alternativa eficiente, economicamente viável e de fácil operação que atende à eficiência de remoção de fármacos outros contaminantes em efluentes (Akhil *et al.*, 2020). No panorama de adoção da adsorção

como operação para tratamento de efluentes, existe uma série de materiais que podem ser de uso pertinentes a depender de parâmetros como: propriedades químicas e físicas do adsorvato, efetividade de processo, seletividade da espécie com o adsorvente, regenerabilidade, porte econômico, dentre outros (Murray *et al.*, 2023). Isso posto, é possível empregar materiais à base de grafeno, argilas minerais e carvão ativado como exemplos de satisfatórias capacidades de remoção de contaminantes e ótimas propriedades físico-químicas (Thangavel; Venugopal, 2014).

De forma a exercer proveito da área superficial específica disposta na estrutura carbonácea do óxido de grafeno bem como à presença de grupos epoxila, carboxila, carbonila e hidroxila (Ranishenka *et al.*, 2021) tornam-se convenientes os processos de modificação envolvendo nanopartículas de óxidos de ferro ou o emprego do material no melhoramento de propriedades semicondutoras dessas espécies. Essa técnica fundamenta-se a partir de metodologias que fazem uso de técnicas de coprecipitação dessas nanopartículas que enquadram a união de propriedades combinadas de ambos os materiais, caracterizando a formação do óxido de grafeno decorado (Malla *et al.*, 2023; Menazea e Ahmed 2020) e corrigindo problemas como hidrofobicidade e dispersão intrínsecas dessas estruturas.

O material adsorvente decorado possui limitações em torno de sua aplicação no sistema adsorativo. Isso ocorre principalmente devido à dificuldade de separação do nanomaterial do meio fluido após o processo de adsorção, demandando um elevado consumo energético e emprego de outras operações unitárias de separação posteriores como centrifugação, decantação e nanofiltração (Hu e Zhou, 2013).

Deng e Zhao (2015) destacam que, dentre os processos oxidativos avançados (POAs) conhecidos, o fenômeno de fotocatalise heterogênea sendo amplamente utilizado devido às ações de mineralização de residuais orgânicos e minimização de reatividade dessas espécies tomando a radiação ultravioleta (UV) como ativador do processo fotocatalítico com um semicondutor agregado. A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é uma espécie semicondutora que, segundo LI, Zhao, Zhang (2015), possui um baixo valor de largura de banda (2,2 eV) possibilitando sua ativação pela região de luz visível no espectro solar e corroborando vantagens como alta estabilidade física e química, forte absorção no visível e baixo custo agregado à operação (Marcinowski *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2011). Isso posto, esse composto pode ser devidamente empregado em processos que envolvem reações do tipo Fenton heterogênea, já que oferece íons de ferro ancorados à fase sólida que podem ser combinados ao peróxido de hidrogênio

garantindo o mecanismo de formação de radicais $\text{HO}\cdot$ e $\text{HO}_2\cdot$ que, de forma encadeada, realizam a degradação de compostos orgânicos e recalcitrantes via oxidação, como observado em primeira instância por Lin e Gurol (1998).

Villalobos, Marco, Yáñez (2023) afirmam, ainda, que uma correção alternativa plausível para a separação pós processo fotoquímico corrobora-se na técnica de imobilização do compósito em uma matriz macroscópica de natureza orgânica ou inorgânica dotada de propriedades como alta estabilidade no meio aquoso, boa adesão do nanocompósito, com atividade adsortiva e não sendo reativa com o contaminante. É através dessa perspectiva de composição de materiais que se pode escalar o uso da integração adsorção-fotocatálise (como alternativa viável para o tratamento de COEs) de forma que sejam incorporadas partículas metálicas no substrato adsorvente proporcionando melhores propriedades de ambas as espécies envolvidas e projetando uma melhor eficiência em atributos como ausência de formação de lodo, aumento de área superficial pelo adsorvente e correção do espaçamento de lacunas das bandas energéticas do semicondutor por estruturas carbonáceas (Yang *et al.*, 2018).

O presente trabalho possui como objetivo geral desenvolver um novo material adsorvente com propriedades fotocatalíticas a partir da imobilização do OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ em argila verde lodo (montmorillonita) para tratamento de contaminantes orgânicos emergentes.

Os objetivos específicos são:

- Sintetizar o óxido de grafeno partindo do grafite pelo processo de Hummers modificado;
- Decorar nanopartículas de hematita na superfície do OG através de coprecipitação do Fe (III) e aperfeiçoar a nanoestruturação da hematita.
- Analisar eficácia de imobilização do nanocompósito em montmorillonita sem e com tratamento térmico
- Investigar aplicabilidade em testes de afinidade; com corantes e fármacos avaliando a remoção, capacidade de adsorção e eficiência fotocatalítica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 OCORRÊNCIA DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS NO MEIO AMBIENTE

O complexo societário atual dispõe das cicatrizes que se desprendem do prisma socioeconômico pela necessidade de suprimentos que, vez por outra, é compreendida como exacerbada comparada a um contexto real. Uma das vertentes que sofreram desdobramentos de ascensão de carência diz respeito à saúde pública ao longo dos anos. Assim, o constante crescimento populacional em virtude da industrialização acarreta de forma direta na aquisição, concepção e descarte de medicamentos (FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE, 2017). Além disso, a existência de corantes sintéticos em águas residuárias acaba limitando a oxigenação em corpos hídricos, impedindo a passagem da luz, causando eutrofização, além de apresentarem toxicidade às formas de vida (Tohamy, 2022)

Segundo Lima e seus colaboradores (2017), os motivos de justificativas plausíveis para a existência exacerbada de medicamentos em corpos d'água configuram-se, principalmente, devido a fatores como alta dispensação desproporcional à real necessidade pertinente ao tratamento, baixo valor agregado intrínsecos a redes privadas e facilidade de acesso na rede pública. Por conseguinte, o descarte inconsciente e inapropriado de fármacos, vencidos ou não, esculpe-se como um problema ambiental hodierno tornando indubitável a nocividade desses compostos frente à continuidade de espécies presentes em ecossistemas aquáticos afetados (Ashworh, 2022), além de dificultar todo o processo de tratamento de águas para fins domésticos e industriais (Samal; Mahapatra; Ali, 2022) e implicar diretamente na vida humana através do crescimento do número de doenças causadas pela baixa qualidade da água, de forma direta ou indireta (Diallo; Duncan; Savage, 2009).

A Política Nacional de Recursos Hídricos engloba em suas diretrizes a formalização da gestão ambiental de forma integrada no que tange respeito aos aspectos sociais e econômicos exigindo condições mínimas de qualidade da água para uso humano e em processos industriais (Brasil, 1997). Pensando no espectro imposto pela problemática do descarte inapropriado, torna-se expressiva a condição de uma maior quantidade de carga orgânica presente nos mananciais usados para finalidades de abastecimento, o que em termos gerais, tornam dificultosos os

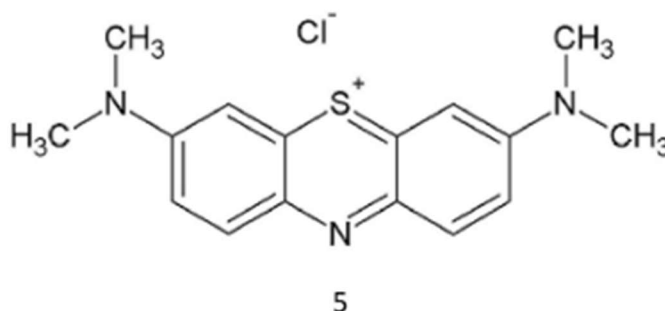
tratamentos convencionais de efluentes por se tornarem, muitas vezes, ainda mais tóxicos quando comparados às espécies originais (Jeong *et al.*, 2015).

Os processos de tratamentos convencionais de água são corroborados majoritariamente através das operações unitárias simplificadas, como por exemplo: coagulação, floculação, decantação / flotação, filtração e desinfecção seguida de processos auxiliares (Lima e Rollemberg, 2020). Isso posto, substâncias recalcitrantes advindas de matrizes farmacêuticas e corantes dotadas de propriedades como difícil degradação, hidrofobicidade e bioacumulação, não podem ser remediados através das técnicas convencionais escalas em Estações de Tratamento de Água (ETA). Esse contexto de persistência acumulativa exige a utilização de diferentes técnicas que proporcione o cumprimento de regulação dos parâmetros de qualidade de água (Freitas e Baptista, 2021).

2.1.1 Azul de metileno e Amarelo de tartrazina

O corante sintético azul de metileno (AM), de estrutura segundo a Figura 01, ou 3,7-bis (Dimetilamino-cloreto de fenotiazina-5-io (segundo a IUPAC), é um composto orgânico aromático heterocíclico de composição molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$ considerado uma espécie catiônica que apresenta alta absorção no UV-visível em 664 nm em água.

Figura 01. Estrutura molecular do corante azul de metileno



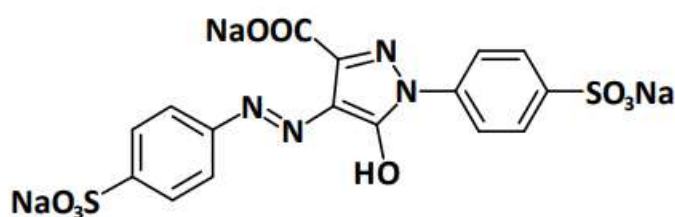
Fonte: Oladoye *et al.*, 2022

Em geral, o AM é empregado em indústrias de papéis, alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos. Isso posto, devida à vasta aplicação, está atrelado ao fato do despejo de águas residuárias que nem sempre são tratadas de maneira correta, corroborando riscos à saúde humana e vida aquática no corpo receptor, principalmente nas proximidades da zona de mistura (Dardouri; Sghaier, 2017). Dentre os malefícios à vida humana, pode-se citar a indução de várias doenças como

cianose, necrose tecidual, aumento de frequência cardíaca, vômitos, dentre outros (Ahmad; Kumar, 2010).

Um outro corante sintético que também apresenta a perspectiva de dificuldade de remoção em águas residuais, o amarelo tartrazina, ou 4,5-dihidro-5-oxo-1-(4-sulfofenil)-4-[4-sulfofenil-azo]-1H-pirazol-3-carboxilato, é um mono-azo corante, estrutura de acordo com a Figura 02. É um composto aniônico e possui leitura em comprimento de onda máximo de 425 nm (Ramesh, 2018).

Figura 02. Estrutura molecular do corante amarelo tartrazina.

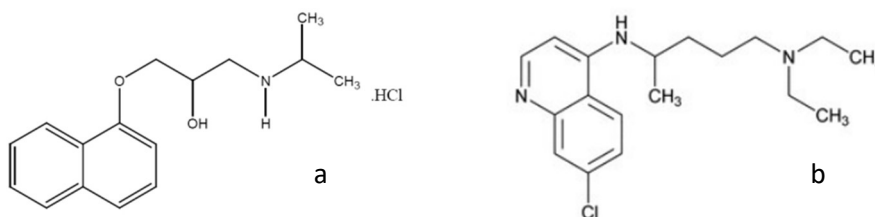


Fonte: Oladoye *et al.*, 2022

2.1.2 Propranolol e Cloroquina

O propranolol (PRO), 1-isopropilamino-3-(naftiloxi)-2-propanol, é um fármaco empregado no tratamento de doenças cardiovasculares e hipertensivas, como infarto e doença arterial coronariana (ANVISA, 2017). Este medicamento possui a composição molecular $C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HCl$ (Figura 03). Bem como o PRO, a cloroquina (CQ), uma 4-aminoquilonina com atividade esquizotóxica e gametocitocida, possui ação antipirética e antiinflamatória de composição molecular $C_{18}H_{26}ClN_3$ (Figura 03).

Figura 03. Estruturas moleculares do propranolol (à esquerda) e da cloroquina (à direita).



Fonte: Oladoye *et al.*, 2022

Ambos os fármacos supracitados são COEs em águas residuais e vêm sendo relatados como uma problemática que exige o uso de tratamentos avançados de efluentes e esgotos domésticos devido ao descarte negligente correlacionado à ausência da perspectiva de coleta seletiva e facilidade de acesso ao medicamento (IANCU; RADU; SCUTARIU, 2019; FERREIRA, 2023).

2.2 TECNOLOGIAS AVANÇADAS APLICADAS NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E CORANTES EM TRATAMENTO DE EFLUENTES

Diante da perspectiva de ineficiência na remoção de COEs pelos tratamentos convencionais, os tratamentos alternativos são escalados como a principal resolutive, possuindo aplicação seletiva que depende diretamente das características químicas, físicas e biológicas das espécies poluidoras (Velosa, 2015). No panorama que envolve os tratamentos atuais de remediação de fármacos em corpos hídricos, as metodologias aplicadas são distinguidas de acordo com as metodologias de processo.

Os tratamentos alternativos corroboram-se em processos que utilizam rotas químicas alternáveis para eliminação de contaminantes (Wang; Chen, 2022), a exemplo desses, é possível salientar os métodos não convencionais com uso de agentes oxidantes, ozonização e processos eletroquímicos. Destarte, um empecilho direto nesse tipo de processo diz respeito à possibilidade de formação de poluição secundária como produtos de reações químicas sucessivas causadas pelo excesso de espécies utilizadas.

Um outro grupo de processos alternativos abrange técnicas que fazem uso de processos biológicos degradantes (Zhu *et al.*, 2021). Isso posto, técnicas de bioremediação, degradação microbiológica e sistemas adsortivos que envolvam adsorventes oriundos de biomassa são exemplos desse tópico. Técnicas avançadas como adsorção, POAs, filtração por membranas e ozonização difundem a proposta de aplicação corretiva, sendo o método de adsorção extremamente difundido devido ao leque de possibilidades de emprego de diferentes tipos de adsorvente, naturais ou sintéticos, para remoção de espécies de natureza orgânica ou inorgânica (Katiyar *et al.*, 2021), bem como a aplicação de POAs envolvendo radiação UV e peróxido de hidrogênio, sem que haja geração secundária de resíduos e lamas (Miklos *et al.*, 2018).

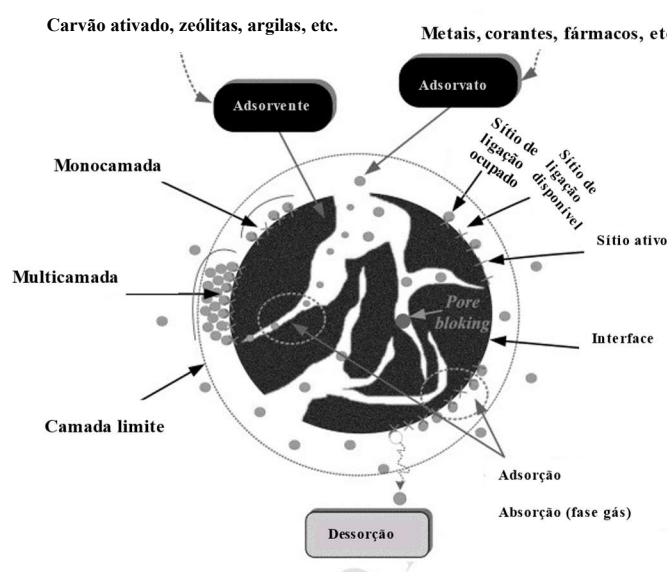
2.2.1 Adsorção

De acordo com Andrade (2022), os mecanismos adsorptivos possuem modelagem descritiva de acordo com a transferência de massa do adsorvato (espécie considerada contaminante de acordo com o possível risco de qualidade envolvido) em um fluxo líquido ou gasoso para o adsorvente (fase sólida com potencial área de superfície) por fenômenos eletrostáticos e interações físico-químicas entre as espécies.

O processo que ocorre na adsorção é o meio de diferenciação na descrição do sistema em análise. Quando a transferência de massa ocorre por uma rotina de fixação por meio de forças eletrostáticas de baixa energia agregada e fácil desprendimento, há consolidação da adsorção física, ou fisissorção, por meio de forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações hidrofóbicas – caracterizando uma abordagem simples de imobilização (Pourhakkak *et al.*, 2021). Por outro lado, quando ocorrem reações primárias ou troca de elétrons entre as espécies do processo, são verificadas reações químicas e, portanto, quimissorção, como destacam os autores no mesmo trabalho.

O processo de transferência de matéria do fluido para o adsorvente é regido pela difusão superficial e pelos poros do sólido. Nesse viés, ocorre a transferência de massa externa, transferência de massa nos poros e difusão superficial, a depender da localização análise do processo (Karadag *et al.*, 2018). Uma vez que os sítios de interação são preenchidos, ocorre o equilíbrio de adsorção configurado a partir do momento em que o sistema apresenta uma lentidão gradual no processo de remoção em prol da ocupação de sítios previamente vagos pelas moléculas do contaminante usado no ensaio (Obulapuram *et al.*, 2021). A Figura 04 esclarece a nomenclatura de processo definido em sistemas adsorptivos comuns.

Figura 04. Ilustração do processo adsorptivo *in situ*.



Fonte: Adaptado de Tran *et al.* 2017.

Segundo Yao e Chen. (2017), a princípio, a difusão no filme – ou difusão externa – é pautada pela transferência de adsorvato para a superfície externa do sólido, como exposto na Figura 04. Isso posto, há difusão intrapartícula da superfície do adsorvato para os poros e sítios ativos. Por fim, há a imobilização no interior dos poros pelos fenômenos físicos ou químicos. Destarte, empecilhos como baixa dispersão em água, poluição secundária e alta hidrofobicidade (Konios *et al.*, 2014) são acentuados como principais desafios encarados na aplicação desses sistemas adsorptivos, agregando a necessidade de outras técnicas de alteração do material.

2.2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processo Oxidativos Avançados (POAs) são aqueles que podem atingir a degradação de espécies orgânicas e recalcitrantes via oxidação com a geração de radicais oxidantes *in situ* quando há interação entre um oxidante forte e o catalisador utilizado no processo, configurando uma alternativa flexível na aplicação de correções quantitativas de espécies orgânicas emergentes em efluentes através do processo de mineralização produzindo compostos inócuos como CO₂ e água (Araújo *et al.* 2016). São exemplos de técnicas que envolvem processos oxidativos avançados (POAs): ozonização, Fenton, fotólise, sonólise, dentre outros (Saravanan *et al.*, 2022).

Kaur *et al.* (2019) afirmaram que os radicais hidroxilas são altamente reativos com os compostos orgânicos devido ao alto potencial oxidativo não seletivo sendo uma alternativa de remoção de espécies como ácidos, álcoois, aldeídos, aromáticos, aminas, éteres, dentre outros. A disponibilização desse radical no meio reativo se dá *in situ* pela oxidação da água, íons hidróxido ou combinação de métodos oxidativos como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, UV, ultrasonicação, íons de ferro, entre outros (Siashrostami *et al.*, 2023). Nesse viés, o radical hidroxila gerado é dotado de alto potencial padrão de redução (E°) superior a muitas substâncias quando tomado um quadro comparativo como o expresso na Tabela 01.

Tabela 01. Potenciais padrão de redução dos principais oxidantes

Espécie oxidante	Potencial padrão de redução, E° (V)
Flúor (F_2)	2,87
Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Radical Sulfato (SO_4^\cdot)	2,60
Ozônio (O_3)	2,08
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)	2,12
Permanganato (MnO_4^-)	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloreto (Cl_2)	1,36

Fonte: Adaptado de Amor *et al.*, 2019

2.2.3 Fotocatálise heterogênea: Processo Fenton e foto-Fenton

Dentre os sistemas descritos e classificados como POAs que podem ser empregados por suas inúmeras combinações arbitrárias, a fotocatálise heterogênea destaca-se pelos processos em que são empregados um semicondutor e radiação eletromagnética, normalmente ultravioleta, seja solar ou artificial, em meio aquoso no intuito de degradar substâncias por rotas químicas (Thomas; Dionysios; Pillai, 2021). Bockzaj e Fernandes (2017) afirmam que, para esse tipo de mecanismo, as fotorreações, são aceleradas devido à presença do catalisador que produz radicais com potenciais de redução elevados em sua superfície. Nesse viés, ocorre a ativação do processo fotocatalítico heterogêneo quando a irradiação incide no semicondutor em um comprimento de onda específico, oxidantes externos.

Uma característica de materiais semicondutores se dá pela existência de duas regiões distintas: uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC) possuindo energias mais baixas e mais altas, de forma respectiva. O diferencial

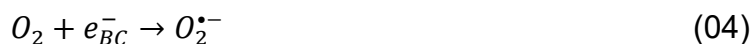
energético é quantificado pela energia de *bandgap* (E_g) (Piccinin, 2019). Se uma fonte de radiação fornece energia radiante em forma de fóton ($h\nu$) equivalente ou maior ao *bandgap* do semiconductor, ocorre movimentação eletrônica via excitação promovendo o elétron (e^-) para a banda de maior energia, BC, configurando uma lacuna positiva com potencial oxidante na BV. Portanto, o processo resulta em um par elétron/lacuna, ou simplesmente e^-_{BC}/h^+_{BV} , descrito pela Equação 01, considerando SC como um semiconductor qualquer (Molinari; Lavorato; Pietro, 2017).



Uma vez que há formação do par elétron/lacuna, ocorre a movimentação de cargas na superfície da espécie semicondutora garantindo a presença de sítios redutores dotados de potencial capaz de promover a degradação de COEs. Destarte, nas lacunas positivas, h^+ , da banda de valência, OH^- e H_2O reagem doando elétrons garantindo a formação de radicais hidroxilas como é expresso pelas Equações 2 e 3 (Boczkaj; Fernandes, 2017; Kaur *et al.*, 2018).



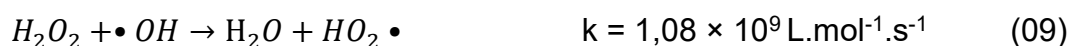
Por outro lado, na banda de condução há a formação do radical superóxido $O_2^{\bullet -}$ devido à redução dos elétrons pelo oxigênio adsorvido pelo catalisador (Equação 04).



2.2.3.1 Processo Fenton

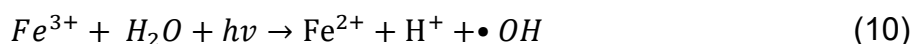
O processo Fenton ocorre devido ao acontecimento de reações encadeadas que utilizam íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como espécies catalisadoras que oportunizam a decomposição do H_2O_2 gerando radicais $OH \cdot$ ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$). Conforme Babuponnusami e Muthukumar (2014), a reação catalítica acordada pelo Fe^{2+} encabeça o início do processo pois a agente oxidante captura um elétron do Fe^{2+} gerando o radical hidroxila (Equação 05) que ataca o contaminante orgânico via oxidação, resultando na decomposição sucessiva do material (Equação 06). Em uma reação com a taxa cinética mais lenta, o íon Fe^{3+} formado pode atuar de forma catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio e regenerando o Fe^{2+} (Equação

07) e formando radicais $HO_2 \cdot$ com menor potencial de redução ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$). A partir daí, outras reações sucessivas competitivas ocorrem no processo envolvendo o radical hidroxila e, portanto, limitando o processo devido à baixa taxa de regeneração do Fe^{2+} . De acordo com essas reações, o radical hidroxila gerado dá continuidade à oxidação dos íons ferrosos (Equação 08) e podem também reagir com o peróxido de hidrogênio (Equação 09) atuando como agentes sequestrantes.



2.2.3.2 Processo foto-Fenton

No processo foto-Fenton objetiva-se o aumento de eficiência da degradação devido à combinação da reação de Fenton com a radiação ultravioleta (Equação 10) (Martins *et al.*, 2011). O uso de radiação UV objetiva diminuir a formação de complexos férricos, já que a luz UV promove a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} através da promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal garantindo a transferência de carga ligante-metal e atividade de redução (Nogueira *et al.*, 2007), corroborando aumento da decomposição do H_2O_2 e maior produção de radicais $\cdot OH$. Isso posto, devido à irradiação UV, o Fe^{3+} é continuamente fotoreduzido a Fe^{2+} , acelerando o processo de forma global. Nogueira e Modé (2002) afirmaram ainda que o emprego da irradiação eleva a eficiência do processo também devido à fotólise de complexos intermediários formados, aumentando quantitativo de radicais hidroxila no meio reacional (Equação 11).



2.2.3.3 Radiação Ultravioleta

No espectro eletromagnético, a radiação ultravioleta está entre as regiões de raio X e da luz visível. A faixa de raios ultravioleta é disposta nos limites de 100-400 nm sendo dividida em: UV-A (315 a 400 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (100 a 280 nm). Apenas cerca de 5% da irradiação terrestre disponível é de natureza UVC. A aplicação de radiação UVC em processo pode ser empregada de forma natural ou artificial, sem que ocorra perdas de eficiência significativas (IARC, 2012).

De acordo com Metafonova (2018), POAs fotocatalíticos geralmente utilizam os comprimentos de onda de radiação nas faixas de UVA e UVC. Portanto, para essas aplicações específicas, a formação de radicais hidroxila ocorrem pelas técnicas de fotólise de fortes oxidantes, como peróxido de hidrogênio e ozônio, ou pela alternativa de incidência de fótons até que a função trabalho do material seja atingida, provocando excitações locais e garantindo a formação de pares elétron:lacuna.

De acordo com IARC (2012), 95% da radiação UV disponível na Terra está na faixa UVA, seguida da faixa UVB representando 5%, já que a radiação UVB e UVC são parcialmente e quase totalmente refletidas antes da chegada ao solo. Portanto, a faixa UVA é a mais empregada em processo de fotocatalise heterogênea utilizando luz solar natural, geralmente combinada à espécie semicondutora.

2.2.3.4 Vantagens e desvantagens de processos não convencionais

Embora POAs e processos adsorptivos sejam metodologias eficientes no tratamento de efluentes, existem limitações inerentes em ambas as técnicas. A Tabela 02 distingue ambos os processos.

Tabela 02. Tabela comparativa entre processos adsorptivos e POAs.

Processo	Vantagens	Desvantagens	Referência
Adsorção	Baixo custo operacional	Produz poluição secundária	(Bazrafshan <i>et al.</i> , 2016; Alsawy <i>et al.</i> , 2022; Diaz <i>et al.</i> , 2018)
	Remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos	Necessita regeneração do adsorvente pós-processo	
	Ampla faixa de pH em operação		
	Sistemas de fácil operação	Baixa seletividade	
POA	Degradação/mineralização de orgânicos	Possibilidade de produção de subprodutos mais tóxicos	(Linden; Mohseni, 2014)
	Ausência de formação de resíduos sólidos		
	Não seletivo	Podem necessitar de processo posterior para remover residual oxidante	
	Rápidas taxas de degradação	•Maior valor agregado à operação (custo energético e reagentes)	

2.2.3.4 Processos integrados

No intuito de obter proveito de forma conjugada entre os processos de tratamento de efluentes e águas superficiais, é possível fazer uso de técnicas de forma

integrada. Kumar e seus colaboradores (2023) esclarecem a necessidade de avaliação da necessidade de escolha dos processos que devem ser integrados de acordo com a necessidade e contaminantes presentes no efluente, podendo agregar a combinação de técnicas físicas, químicas e biológicas.

De acordo com Alomar *et al.* (2022) embora possam oferecer inúmeras vantagens de forma individual na remoção de poluentes, os processos integrados devem ser combinados uma vez que essa conjuntura garanta o aumento da eficácia e projetando economia nos tratamentos avançados, como é exemplificada pela maximização de eficácia no tratamento de um processo adsorptivo integrado com diferentes tipos de POAs para remoção de contaminantes (Kumar *et al.*, 2023; YAN *et al.*, 2017).

Li *et al.* (2015) pontua a integração da adsorção-POA como uma forma de aumentar a eficiência de remoção de contaminantes. Isso ocorre pois, após a adsorção da espécie poluente, há degradação desse material via fotoreações e o sítio ocupado torna-se novamente disponível para o processo (Phan *et al.*, 2018). Tian *et al.* (2022) afirma, ainda, que o melhoramento da adsorção acarreta na otimização das constantes cinéticas envolvidas nas reações fotocatalíticas de geração de radicais oxidantes.

2.3 DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS PARA A ADSORÇÃO FOTOCATALÍTICA INTEGRADA

2.3.1 Óxido de grafeno

A nanotecnologia vem abrangendo novos campos de aplicação possibilitando o desenvolvimento de técnicas para diversas áreas de atuação como no ramo alimentício (Sundramoorthy; Gunasekaran, 2014; Rossa *et al.*, 2022), tecnológico (Katiyar *et al.*, 2015), farmacêutico (Gonçalves; Haas, 2022) e principalmente no uso de tratamento de corpos hídricos (Wu *et al.*, 2017; Epelle *et al.*, 2022).

O Óxido de Grafeno (OG) é um nanomaterial de estrutura carbonácea definida por hibridizações sp^2 e sp^3 composto por poucas folhas de óxido de grafite. Esse material dispõe de grupos funcionais oxigenados no plano basal e nas bordas como hidroxilas, epóxidos, e ácidos carboxílicos (Menezes *et al.*, 2019), no qual a presença de tais grupos garantem um distanciamento interlamelar que possibilitam a redução

das interações entre as folhas por enfraquecimento, facilitando a separação destas através de técnicas mecânicas como ultrassonicação (Zarbin e Oliveira, 2013).

Perez e seus colaboradores (2015) estudaram uma série de ensaios adsorptivos fazendo uso materiais à base carbono no intuito de realizar um comparativo de eficácia de remoção de corante em meio aquoso. Como resultado, o parâmetro decisivo configurou-se a partir da taxa adsorptiva atrelada de forma proporcional à área superficial, corroborando a sequência OG > nanotubos > nanotubos oxidados >> grafeno > grafite. Nesse viés, em virtude das excelentes propriedades físico-químicas, o OG e seus adsorventes mostram-se como materiais economicamente viáveis e de fácil aplicação que podem ser empregados de forma isolada (Han *et al.*, 2023; Terraciano *et al.*, 2017), funcionalizada (Eivazzadeh *et al.*, 2022; Ge *et al.*, 2023) ou no melhoramento de propriedades de outras espécies (Hu *et al.*, 2016; Xiang *et al.*, 2015).

2.3.2 Hematita nanoestruturada (α -Fe₂O₃)

Fujishima e Honda (1972) difundiram o desenvolvimento de estudos acerca da utilização de semicondutores e suas propriedades com um trabalho que descrevia a possibilidade de eletrólise da água promovendo formação de hidrogênio usando radiação UV e TiO₂ como fotoeletrodo, corroborando inúmeras pesquisas posteriores para otimização e investigação de propriedades dessas espécies aplicadas a processos fotocatalíticos.

Nesse cenário, a hematita nanoestruturada (α -Fe₂O₃) mostrou-se como um semicondutor do tipo-n eficiente nos processos fotocatalíticos, no qual há movimentação de elétrons da BV para a BC (Ingler *et al.*, 2006). De posse de um band-gap de cerca de 2,2 eV onde possui orbitais d vazios de Fe⁺³ na BC e orbitais de campo cristalino 3d superpostos à/vizinhos à orbitais não ligantes 2p de oxigênio sendo a espécie capaz de absorver cerca de 38% dos fótons incidentes do espectro solar (Wu *et al.*, 2015).

Existem inúmeras metodologias de obtenção da hematita nanoestruturada. Dentre esses é possível citar o método hidrotérmico de micro-ondas (Katsuki *et al.*, 2018), co-precipitação térmica do Fe(NO₃)₃ (Khalil, 2015), sol-gel (Opuchovic; Kareiva, 2015), decomposição térmica (Xing *et al.*, 2020), microemulsão (Moura *et al.*, 2019), entre outros. O método de coprecipitação do nitrato de ferro (III) consolida-se como

um método simples, de baixo custo que garante uma grande quantidade de partículas de óxido de ferro.

2.3.3 Imobilização de nanocompósitos (OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$)

No intuito de aprimorar o a aplicabilidade do POA, é possível incorporar partículas de óxidos de ferro, como de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, na superfície do OG garantindo o aproveitamento das propriedades de ambas as espécies e seus respectivos processos, bem como otimizando a performance de remoção de contaminantes fazendo uso da fotocatalise (Khoshnam *et al.*, 2021; Yuan *et al.*, 2017).

Ainda de acordo com Yuan *et al.* (2017) uma das possibilidades no qual a maior performance no tratamento é verificada no processo integrado ocorre devido às interações $\pi\text{-}\pi$ entre o grafeno e a molécula orgânica contaminante, corroborando o melhoramento do processo fotocatalítico. Isso ocorre devido ao facilitamento do carreamento do elétron promovido pela incidência do fóton da BC para a superfície do adsorvente e das moléculas do material degradado. Além disso, Muthukrishnara *et al.* (2015) pontuou o aumento da eficiência usando o processo integrado onde foi possível maximizar a capacidade de aceitação de elétrons devido ao óxido de grafeno, o que gerou uma menor taxa de recombinação e, portanto, aumento na redução de orgânicos do meio fluido.

Ainda nessa perspectiva, é possível salientar a integração adsorção-POA como uma resolutiva no que diz respeito à estabilidade do nanocompósito formado. Zhang *et al.* (2016), pontua o aumento significativo de área superficial devido à estruturação do OG, garantindo a eficiência de remoção de até 90% após dez ciclos. Há também correção da hidrofobicidade após integração devido às modificações adquiridas da inclusão dos grupos funcionais, o que é oriundo à facilidade de separação do compósito pós processo (Yahia *et al.*, 2018).

2.3.4 Matrizes macroscópicas para ancoragem de nanomateriais

Uma das alternativas coerentes para contornar a desvantagem de necessidade de processos complexos devido à geração de resíduos sólidos após o processo adsorativo, integrado ou não, é ancorar o nanomaterial em uma matriz macroscópica (Zhang, 2022). Esse processo permite, a depender da matriz agregada, a retirada do

compósito em solução por metodologias mais comuns devido ao melhoramento na eficiência de separação e melhor resistência mecânica configurada.

Wissing e seus colaboradores (2020) sinalizaram a possibilidade de uso de remoção mecânica devido à impregnação de zeólita na remoção de corantes devido à imobilização do adsorvente em uma matriz polimérica, corrigindo o problema de dispersão da espécie após o processo adsortivo. Nesse cenário, Chaudhary *et al.* (2021) corrobora que a perda de eficiência do OG imobilizado em matrizes macroscópicas são menos acentuadas e que o processo não interfere de forma significativa na capacidade adsortiva do material.

2.3.5 Montmorillonita

Na busca por materiais dotados de economicidade e eficiência de processo, os estudos de sistemas adsortivos envolvendo as argilas minerais corroboraram o potencial dessas para remediação de efluentes envolvendo diversos contaminantes como metais pesados (Uddin, 2017) e fármacos (Silva Filho *et al.*, 2021). As argilas são materiais cerâmicos que pertencem à classe de filossilicatos hidratados que possuem estrutura ordenada com átomos unidos nas formas tetraédrica e octaédrica, apresentando folhas de silicato com estruturas inferiores a 2 nm (Moretti, 2011).

A capacidade adsortiva das argilas é configurada de acordo com a interação dos íons ou moléculas do adsorvato com os grupos presentes na área superficial do material de captura, onde há compartilhamento de um ou mais átomos de oxigênio ou grupos hidroxila (Unuabonah *et al.*, 2018). É possível pontuar que, assim como qualquer material utilizado no intuito de acomodar o máximo de poluente possível, as argilas dispõem de uma estrutura altamente porosa além de elevada área superficial, alta capacidade de troca catiônica e presença de ácidos de Brøsted e Lewis, possibilitando a adsorção de uma diversidade de íons e moléculas (Tabana *et al.*, 2020).

A montmorillonita, ou MMT, é disposta por folhas octaédricas de alumina localizadas entre duas folhas tetraédricas de sílica. A substituição isomórfica catiônica da camada tetraédrica por Al^{+3} no lugar do Si^{+4} e da camada octaédrica por Mg^{+2} no lugar de Al^{+3} ajusta a carga negativa nas folhas do material (Wang *et al.*, 2021). Sendo assim, a neutralização ocorre devido à presença de espécies carregadas

positivamente, agregando maior eficácia adsorptiva de contaminantes por troca iônica (Bee *et al.*, 2018).

Ainda de acordo com Bee e seus colaboradores (2018), uma possível alternativa de aumentar ainda mais a área superficial, hidrofobicidade e capacidade adsorptiva da MMT é através de técnicas de imobilização de um semicondutor, ancorado ou não, em sua superfície. Isso ocorre devido à presença de ligações fracas corroboradas pelo material adsorvente e o semicondutor entre as camadas, alavancando o potencial de troca iônica conjugado com a fotoatividade do material metálico, resultando em um material com características autorregenerativas (Imanipoor *et al.*, 2021).

2.3.6 Adsorventes Fotocatalíticos Integrados (AFCIs)

A integração dos processos de adsorção e fotocatalise requerem o desenvolvimento de um material híbrido, denominados na literatura por IPCAs (*Integrated Photocatalyst Adsorbents*) ou AFCIs (Adsorventes Fotocatalíticos Integrados), que dispõe das atividades de ambos os componentes através de ações simultâneas da adsorção e da degradação oxidativa (Jin *et al.*, 2018). No estudo de remoção de íons pesados do meio aquoso, Li *et al.* (2023) nomeiam tais materiais como adsorventes multifuncionais que são regenerados de forma sistemática devido à incorporação de nanopartículas por via de reações fotoquímicas.

A Tabela 03 expressa alguns métodos de preparação verificados na literatura para aplicação de tratamento de corpos hídricos semelhantes à integração OG/ Fe_xO_y .

Tabela 03. Exemplificações de combinações de AFCIs para tratamento de COEs em fase aquosa.

Material produzido	Meotodologia	Contaminante	Referência
TiO₂/Zeólita	Calcinação	Amoxicilina	Kanakaraju <i>et al.</i> (2014)
InTAAP/CA	Filtração e calcinação	Azul de metileno	Oyim <i>et al.</i> (2022)
ZnO/CC-Zeólita/rGO	Pirólise hidrotérmica	Azul de metileno	Rodwihok <i>et al.</i> (2023)
CdS/ATP	-	Cr(VI), cloridrato de tetraciclina	Li <i>et al.</i> (2023)
Fe₃O₄/ATP	Ultrasonicação	Cd (II)	Liu <i>et al.</i> (2021)
MMT/CuFe₂O₄	Sol-gel	Ciprofloxacino	Musawi <i>et al.</i> (2023)

* INTAAP = cloro-índio (III) 5,10,15,20-tetrakis(4-acetamidofenil) porfirina; CA = Carvão ativado; ZnO = Óxido de zinco; FA = Cinzas de carvão; rGO = Óxido de grafeno reduzido; CdS = Sulfeto de cádmio; ATP = Atapulgita; Fe₃O₂ = Óxido férrico; Cd = íon cádmio; MMT = Montmorillonita; CuFe₂O₄ = Ferrita de cobre

3 METODOLOGIA

Este tópico descreve as metodologias, em sequência, das etapas seguidas para obtenção dos AFCIs utilizados nos ensaios de afinidade. Além disso, são informados os equipamentos e reagentes usados para cada um subtópicos de forma detalhada em riqueza de detalhes.

3.1 SÍNTESE DE OXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno foi produzido pela rota de oxidação do grafite seguindo o método modificado proposto por Hummers, onde é empregado H₂SO₄ na dissolução do grafite e KMnO₄ para oxidação (Hummers e Offeman, 1958). Para tanto, 1,00 g de

grafite em pó (fornecedor *Synth* ou *Merck*, Brasil) foi misturado a 25 mL de ácido sulfúrico concentrado (97% P.A, Dinâmica, Brasil) em um banho de gelo sob agitação constante, aproximadamente 10°C. Após a homogeneização, 3,00 g de permanganato de potássio (KMnO₄) em pó (99% P.A, Dinâmica, Brasil) foram incluídos de forma gradativa. A mistura permaneceu sob agitação sob um rígido controle de temperatura, marcada por volta de 30-40°C, por 6 horas. Isso posto, a solução sofreu diluição com uso de 50,0 mL de água destilada com o cuidado de não ultrapassar 40 °C, mantendo agitação. Ao suspender a agitação, houve a finalização adicionando 150,0 mL de água seguidos de 35,0 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (30% v/v, Neon, Brasil) rapidamente, até que fosse obtida uma solução de coloração castanha e efervescência, indicando a redução do permanganato restante. A mistura final foi centrifugada e lavada com uma solução ácida de HCL (25% v/v, Química Moderna, Brasil) e seis vezes com água destilada até que o valor do pH da suspensão aquosa atingisse aproximadamente 4. Para obtenção do OG, o material lavado em suspensão foi levado para exfoliação em banho ultrassônico (Marca Elma, 60 Hz) por 4 horas.

As etapas de decoração do OG com hematita foram realizadas partindo da evaporação a 60 °C ± 2 °C até que a concentração da suspensão de OG fosse aproximadamente 10 g/L.

3.2 DECORAÇÃO DE OG COM α -Fe₂O₃

O catalisador em estudo foi sintetizado a partir do método adaptado de Guo *et al.* (2013; 2017) por Nascimento Júnior *et al.* (2023). A princípio, 50,0 mL da suspensão obtida da síntese do OG (aproximadamente 10 g/l) foram exfoliados em banho ultrassônico por cerca de 45 minutos em uma temperatura de 70°C. Após isso, a solução de Fe(NO₃)₃ 0,79 M foi adicionada via gotejamento seguindo a proporção 8:1 (Fe/OG m/m) e a suspensão foi exfoliada por 45 minutos. A solução foi mantida a 60°C com agitação magnética por 2 horas e posteriormente foi deixada em repouso por 10 horas a 60°C. A formação do compósito foi corroborada pela alta hidrofobicidade do material, configurando a rápida sedimentação do material em suspensão aquosa em minutos após repouso.

3.3 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE FOTOCATALÍTICO

As metodologias de ancoragem do nanomaterial foram definidas a partir da disponibilidade de métodos de imobilização dispostos na literatura e expressos na Tabela 03. A metodologia escolhida foi a impregnação química de OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ sobre MMT assistido de ondas ultrassônicas e tratamento posterior via calcinação.

O nanomaterial OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ foi lavado com MetOH (P.A, Química Moderna, Brasil) três vezes. Nesse ponto, 2,0 g de argila verde lodo (MMT) foram adicionados ao sistema com 50 mL de OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ e exfoliados por cerca de 45 minutos a temperatura ambiente. Em seguida a solução foi agitada por 24h a 450 RPM e a secagem foi realizada através da técnica de rotoevaporação do MetOH a 70°C. Para fins comparativos, uma parte do material sintetizado foi submetido ao processo de calcinação em mufla por 4 horas a 300 °C.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

A avaliação crítica dos materiais será validada através de análises de caracterizações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX). No caso da MEV, a visualização da morfologia foi obtida utilizando um microscópio eletrônico de varredura VEGA 3 (TESCAN) a uma tensão de 5kV com sinal de elétrons secundários. As amostras foram submetidas à metalização com fina camada de ouro e suportadas em fita de acordo posteriormente. A identificação do padrão cristalográfico das espécies deu-se a partir de difratogramas de raios-X partindo de uma amostra com dimensões 1 cm x 1 cm para o OG decorado com hematita e do pó fino do adsorvente catalítico sem e com calcinação. Para isso, foi utilizado um difratômetro D8 Advance (Bruker) com radiação Cu-K α (1,54) com varredura realizada entre 5-70° a um passo de 0.05 s⁻¹ em intervalos de 1,0 s, voltagem de 40 kV e corrente de 40mA.

3.5 TESTES DE AFINIDADE

As soluções dos corantes sintéticos AM (Neon, Brasil) e AT (E102, F. Trajano Aromas e Ingredientes, Brasil) foram produzidas em aproximadamente 15,0 mg/L. Já os fármacos, com 93% de pureza, PRO (Farmácia Globo, Recife, Pernambuco, Brasil) e CQ (Farmácia Catanduvas, Astorga, Paraná, Brasil) foram preparados em

concentração equivalente a 20,0 mg/L. A concentração após ensaio de fotodegradação foi avaliada utilizando um espectrômetro UV-Vis modelo Genesis 100Uv da marca ThermoScientific.

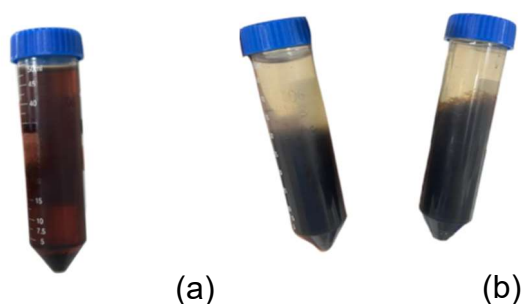
Os ensaios de fotodegradação foram realizados com uso de um reator fotocatalítico de bancada equipado com uma lâmpada germicida Tovalight 15W e agitadores magnéticos. 25 mL da solução de cada contaminante foram colocados em um recipiente cilíndrico seguidos da adição de 50 μ L de H_2O_2 (0,20 M). Antes de dar início aos ensaios, a lâmpada foi deixada em pré-aquecimento por 30 minutos para estabilização de emissões de radiação. Após 05 minutos, as amostras de cada contaminante foram retiradas e a concentração de poluente foi verificada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DO AFCI

A decoração da hematita no OG foi realizada visando dispor de uma ancoragem com alto teor de ferro na estrutura carbonácea. A proporção de 8:1 garantiu uma solução significativamente escurecida, devido às partículas de Fe que não aderiram à superfície da espécie, como é possível verificar na Figura 05 (a) com o material não lavado. Além disso, o OG- αFe_2O_3 após a série de lavagens aquosas e alcoólicas apresentou-se com alta hidrofobicidade, diferente do OG não decorado, dotado de uma decantação notória e menor dispersão em solução aquosa e em metanol, como é possível observar em solução alcoólica após as três lavagens com o álcool, Figura 05 (b). Isso ocorre devido à nucleação dos cristais da espécie de ferro entre as camadas da estrutura carbonácea do OG na fase de decoração com o óxido de ferro, como já sinalizado por Khoshman e seus colaboradores (2021).

Figura 05. Suspensões de OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ pré lavagem (a) e pós lavagem (b).



Fonte: O Autor (2023).

Para a etapa de produção do AFCl, a argila foi submetida a um peneiramento mecânico com aberturas entre 16 e 32 mesh, aproximadamente 1.20 a 0,5 mm, resultando em um material com granulometria mais uniforme, Figura 06 (a), evitando a impregnação em particulados muito pequenos, atrelado às estruturas muito finas que não são desejáveis devido à dificuldade de remoção de meio aquoso pós processo de adsorção ou POA, nem muito grandes devido à disponibilidade de área superficial conferida.

Após a adição de 50 mL do OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ e 24 horas em agitação notou-se que a argila em solução se mostrou com uma granulometria visivelmente menor àquela obtida via peneiramento. Além disso, a coloração deste meio obtido foi parecida à da argila utilizada em tons esverdeados. Após aquecimento na temperatura de evaporação do MetOH, a 70 °C, o material rapidamente mudou de coloração mostrando-se mais próximo à cor do OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, previamente à formação da fase sólida. Outrossim, o material seco por rotoevaporação apresentou-se em uma granulometria maior dotado de uma coloração mais escurecida devido à impregnação do OG decorado na superfície do adsorvente, conforme também relatado por Khoshman *et al.* (2021) (Figura 06 (b)) na ancoragem do nanocompósito em outras matrizes. Após secagem, o material foi deixado em repouso ainda no balão volumétrico devido à dificuldade de separação da superfície da vidraria, garantindo no dia posterior o desprendimento e possibilidade de retirada do material sem que houvesse perdas consideráveis, Figura 06 (c)

Figura 06. Argila após processo de peneiramento mecânico (a), do AFCI produzido após a rotoevaporação a 70 °C (b) e do AFCI após secagem (c).



Fonte: O Autor (2023).

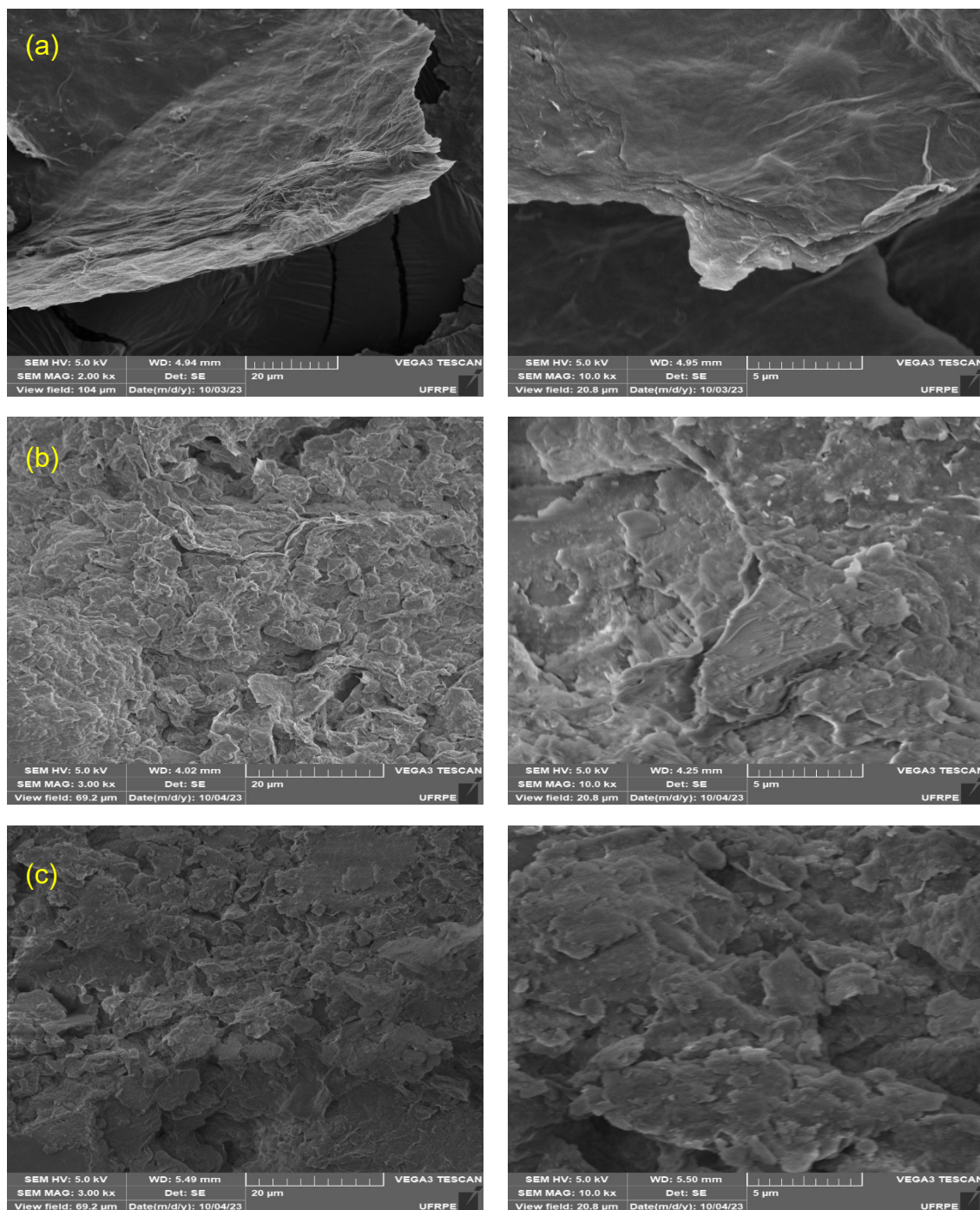
Após a separação do material, a massa resultante do compósito foi dividida de forma igualitária, onde a metade foi destinada ao tratamento térmico a 300°C (OG- α Fe₂O₃-MMT/300) e a outra submetida de forma pura (OG- α Fe₂O₃-MMT) aos ensaios de afinidade descritos no próximo tópico.

4.2 CARACTERIZAÇÕES

4.2.1 Microscopia de varredura eletrônica

A Figura 07 mostra as microscopias de varredura eletrônica para o nanocompósito após a decoração com hematita e para o AFCI pré e pós-tratamento térmico.

Figura 07. Microscopias eletrônicas para o (a) OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ nas ampliações de 2000x (à esquerda) e 10000x (à direita) e para o OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT (b) e OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT/300 (c) nas ampliações de 3000x (à esquerda) e 10000x (à direita).



É possível analisar, a partir da micrografia da Figura 07.a, em ambas as magnificações utilizadas, que não houve aparecimento de bastões de hematita formados após a co-precipitação na superfície do OG devido à magnificação utilizada. Muthukrishnaraj e seus colaboradores (2014) evidenciam a possibilidade de clareza

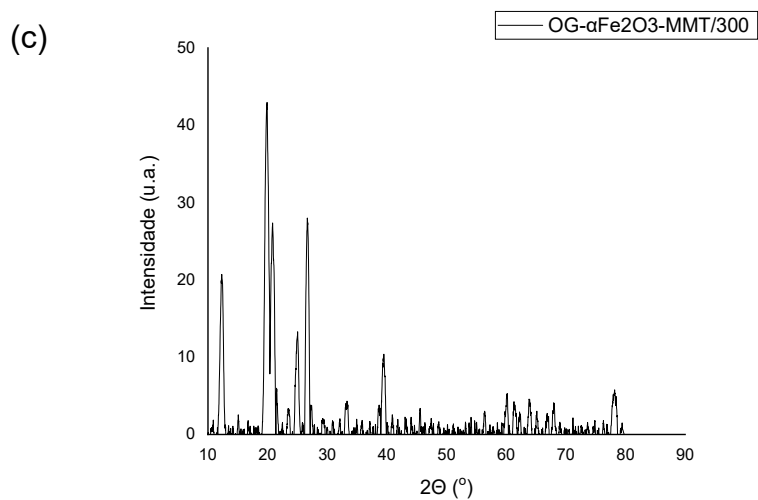
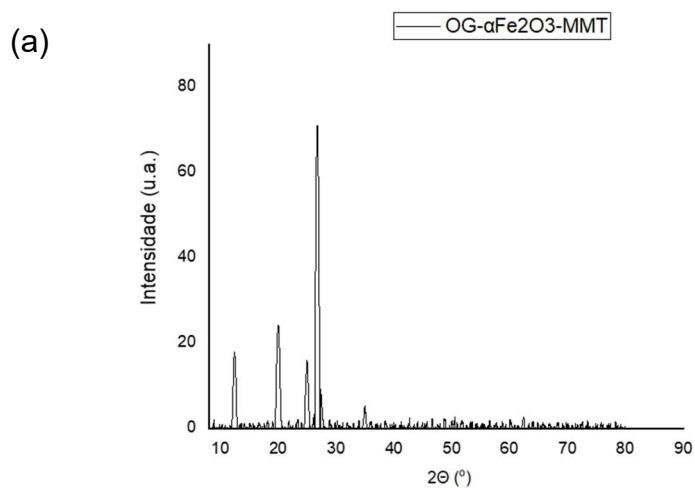
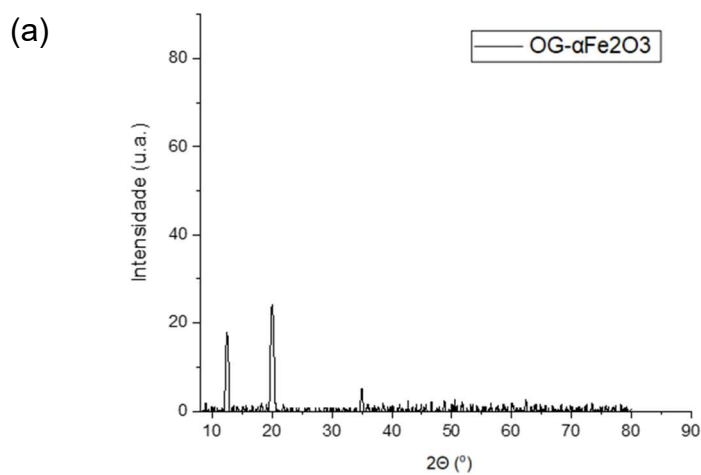
na visualização destes bastões apenas em micrografias com campos de visualização entre 3-10 μm , neste trabalho estão expostas entre 69,2-20,8 μm . Essa cristalografia difere do observado para o OG não decorado, qual apresenta uma superfície lisa estruturada em camadas (Aliyev *et al.*, 2019; Zhang; Schniepp; Adamson, 2019).

A Figura 07.b mostra a morfologia do material OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT. É possível verificar a alta rugosidade do AFCl pela ancoragem do OG decorado em sua superfície, como também foi relatado por Werling (2022). Além disso a microscopia do material calcinado também se apresenta desta maneira, não sendo possível realizar grandes distinções com uso desta técnica.

4.2.2 Difração de Raios-X

Os padrões de difração de raios-X para os materiais sintetizados estão expostos na Figura 08.

Figura 08. Análises de DRX para o (a) OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT (b) e OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT/300 (c).



De acordo com a Figura 8.a, é possível observar que o difratograma do material OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentou picos característicos para a estrutura decorada. É possível verificar um pico próximo a $2\theta = 11,6^\circ$, característico do OG não reduzido, conforme descrito por Siburian *et al.*, 2018. Vê-se também um pico próximo à $2\theta = 19,9^\circ$ que pode ser oriundo à formação da fase ortorrômbica da hematita (012). Destarte, é coerente salientar que o OG em sua forma reduzida possui um pico também próximo à $2\theta = 23,76^\circ$. Por fim, pode-se notar um pequeno pico estimado em $2\theta = 35,76^\circ$, sendo uma das evidências características da formação da hematita por coprecipitação.

O difratograma do AFCl não calcinado, Figura 08.b mostra também um pico próximo a $2\theta = 28,9^\circ$ característico da MMT (Fil; Ozmetin; Korhmaz, 2014). A existência de novos picos presentes no compósito calcinado, Figura 08.c, pode ser atrelado à dissolução de impurezas presentes na argila após a ativação, conforme descrito por Fil e seus colaboradores (2014). Além disso, há um pico próximo a $2\theta = 40,04^\circ$ também relatado por Werling *et al.* (2022) que pode estar associado à precipitação em uma nova fase do hidróxido duplo hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$), relatado em temperaturas próximas a 350°C . Ambos os difratogramas exibiram os picos de OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ já discutidos anteriormente.

4.3 ENSAIOS DE AFINIDADE

No intuito de avaliar a eficiência dos nanocompósitos produzidos, o material OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT e o calcinado a 300°C , OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT/300, resultante foram submetidos a testes de afinidade em duplicata para avaliação de remoção dos contaminantes, utilizados nas concentrações e proporções expostas na Tabela 04 durante 05 minutos.

Tabela 04. Concentrações, proporções e comprimentos de onda de leitura no UV-Vis para os contaminantes utilizados nos ensaios de fotodegradação

Contaminante	C _{molar} (mmol/L)	C _{mássica} (mg/L)	Dose do adsorvente fotocatalítico (g/L)	λ_c (nm)
AM	0,0460	14,72	2,0	664
AT	0,0284	14,92	2,0	425
PRO	0,0771	20,00	2,0	290
CQ	0,0625	20,00	2,0	341

* C_{molar} = Concentração molar; C_{mássica} = Concentração mássica; λ_c = Comprimento de onda característico.

Fonte: O Autor (2023).

É possível identificar através da Tabela 04, os valores dos comprimentos de onda nos quais foram realizadas as leituras de absorbâncias no espectrofotômetro. As concentrações utilizadas para os corantes sintéticos foram menores devido ao limite de quantificação do UV-Vis no intuito de garantir a linearidade, precisão e acurácia dos resultados quantitativos (HULUPI *et al.*, 2023; AGBOKPONTO *et al.*, 2022), porém, ainda de acordo com as concentrações ambientais.

Os ensaios foram realizados em duplicata de forma com que o tempo de exposição à radiação UVC de 5 minutos fosse o mesmo para todos os sistemas analisados, bem como a agitação em ambos os recipientes. Após a exposição, foi possível quantificar o material de acordo com o comprimento de onda adequado com uso do espectrofotômetro. Os resultados para os corantes sintéticos e fármacos são apresentados na Tabela 05.

Tabela 05. Remoção dos poluentes utilizando OG- α Fe₂O₃ e OG- α Fe₂O₃/300

Material	Concentração final (mg/L)				Remoção (%)			
	AM	AT	PRO	CQ	AM	AT	PRO	CQ
OG- α Fe ₂ O ₃ .MMT	2,9	13,7	21,5	19,6	77,14 \pm 0,3	9,49 \pm 0,5	<LD	1,96 \pm 0,1
OG- α Fe ₂ O ₃ -MMT/300	0,93	12,94	2,05	2,55	92,79 \pm 1,2	14,3 \pm 0,85	87,71 \pm 2,5	88,07 \pm 1,0

Fonte: O Autor (2023).

De acordo com os dados disponíveis da Tabela 05, todos os ensaios com o nanocompósito calcinado resultaram em uma maior eficiência de degradação, conforme também relatado por Lopes *et al.* (2019) quando reportado sobre o efeito do tratamento térmico sobre nanocompósito fotocatalíticos derivados de MMT. Isso ocorre devido à diminuição interplanar principalmente das placas dispostas na estrutura octaédrica do material (Werling, 2022) que acaba garantindo também a redução da solubilidade em meio aquoso devido à compactação. Além disso, ainda de acordo com este trabalho, quando submetido ao tratamento térmico, mesmo que em baixas temperaturas, a área específica disponível do material diminui em até 63,0% em 750 °C e 41,20% em 300 °C. Uma explicação plausível para este argumento já havia sido discutida por Vagvolgyi e seus colaboradores (2020) quando afirmaram que o tratamento térmico em materiais dotados de um alto teor de espécies ferro consegue fornecer uma melhor estruturação cristalográfica que, em consequência, acaba otimizando a eficiência do processo Fenton heterogêneo quando acompanhados por H₂O₂, mesmo em baixas dosagens.

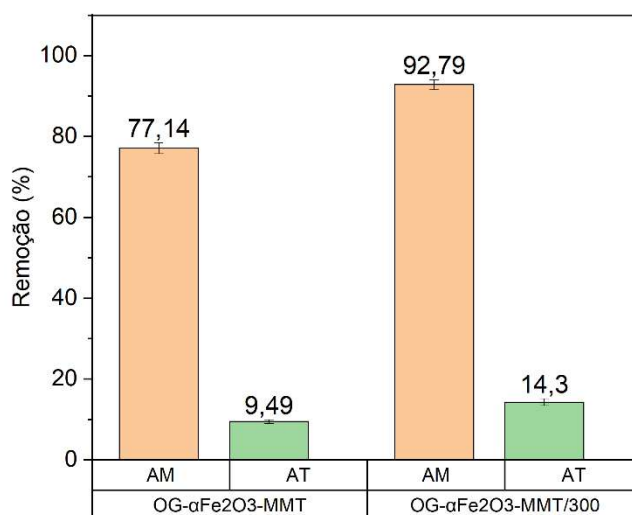
Para os corantes sintéticos, houve uma variação discrepante relacionada à estimativa final de quantificação. No caso do AT, pode-se averiguar a baixa remoção do material sob as mesmas condições de processo. Esse resultado também foi discutido por Liu, Omer, Ouyang (2017) onde é evidenciado que corantes catiônicos, como AM, e algumas espécies orgânicas apresentam melhores percentuais de remoção com os grupos aniônicos da MMT ou MMT ativada quando comparados aos corantes aniônicos como AT, sendo o percentual de remoção residual alcançado para a solução de AT devido à exposição ao peróxido e faz rotas de degradação oxidativa não adsorptivas (Omri *et al.* 2020). A remoção do AM com uso do processo adsorção-POA combinado também já havia sido relatada por Zhao e seus colaboradores (2020) onde é evidenciado que no meio reacional com o corante e um AFCI de MMT impregnado com partículas de Fe-Cs ocorrem duas vias degradativas: a primeira diz respeito à exposição direta da degradação foto-Fenton através da oxidação em compostos inorgânicos na solução aquosa. A segunda está atrelada à atuação do AFCI atuando com ambos os processos: o átomo de cloro em solução aquosa é rapidamente ionizado e removido da estrutura do cromóforo garantindo uma carga positiva na nuvem eletrônica enquanto a outra parte do AM é adsorvida pelo material

e o átomo de S é oxidado a S=O. A dessorção ocorre seguida da rápida oxidação pelos radicais gerados produzindo compostos inorgânicos como NO_3^- , SO_4^{2-} e CO_2 .

Os resultados obtidos são superiores a alguns comparativos literários realizados como, por exemplo, para a remoção do AM pelo processo adsorptivo da MMT a 30 °C garantindo apenas 45-52% de remoção mesmo após 1h de ensaio (Vinuth *et al.*, 2017). Ainda, em caso do processo foto-Fenton isolado, também é possível obter valores discrepantes de remoção de corantes catiônicos como rodamina B estimado em 64% (Khoshnam *et al.*, 2021) ou até mesmo a remoção completa do AM, porém em tempos estimados de 120 min sob exposição de radiação UVC (Twinkle *et al.*, 2019), diferente no tempo de 05 minutos utilizado nos testes deste trabalho.

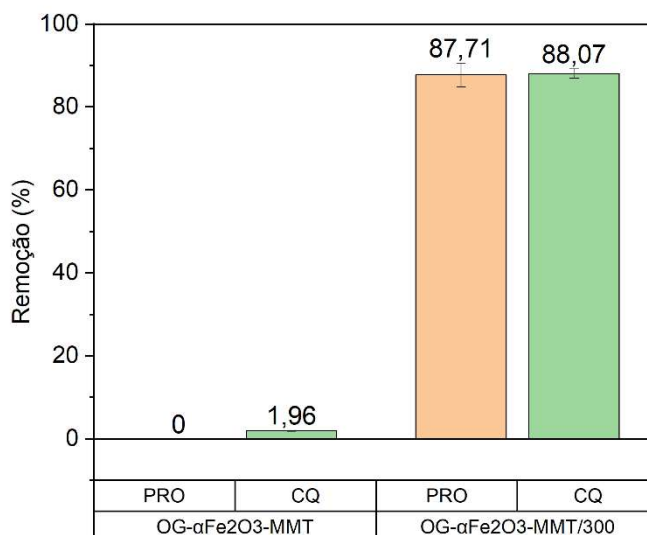
Um comparativo gráfico entre os percentuais de remoção pode ser visto na Figura 09.

Figura 09. Gráfico comparativo dos percentuais de remoção dos corantes sintéticos AM e AT para o OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT e OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT/300.



Fica perceptível também que os ensaios com o material calcinado também apresentaram um melhor resultado fotocatalítico, Figura 10, para o caso dos fármacos.

Figura 10. Gráfico comparativo dos percentuais de remoção dos fármacos PRO e CQ para o OG- α Fe₂O₃-MMT e OG- α Fe₂O₃-MMT/300.



É coerente salientar que os testes com o OG- α Fe₂O₃-MMT caracterizaram uma maior turbidez devido a uma fração do material se dissolver em solução aquosa. Isso ocorre devido às interações entre o material silicato e o solvente da solução liberando Si no meio aquoso e apresentando um déficit de Mg e Al (Capelli *et al.*, 2017) que, quando submetido à análise do UV-vis no comprimento de onda característico, acaba quantificando uma concentração maior do que a inicial de 20 mg/L, portanto considerado fora do limite de detecção. Destarte, no caso do material calcinado, a dissolução é pouco acentuada acarretada pela alta hidrofobicidade do material facilmente sedimentável, como estudado por Garg e Skibsted (2015) e justificado devido ao tratamento térmico resultar na distorção da camada tetraédrica de SiO₄ seguida da cristalização de fases inertes que garante maior estabilidade ao material em suspensão. Nesse caso, há uma discrepância considerável no comparativo das remoções entre os dois materiais.

Os resultados de remoção de fármacos, estão coerentes com a literatura. O alto potencial de fotodegradação do propranolol em sistemas reacionais com geração de radicais a partir da transição eletrônica no sistema Fe²⁺-Fe³⁺ e à ação do peróxido é atingida devido à disponibilidade de radicais OH que segue a ordem de pH 9,0<3,0<7,0<4,0<5,0 (Chen, 2011), quando o pH característico da solução utilizada neste trabalho foi de 5,0.

5 CONCLUSÃO

O material decorado com a espécie de Fe apresentou propriedades mais hidrofóbicas sendo rapidamente sedimentado em solução bem como uma coloração mais clara após o tratamento térmico submetido. As análises de microscopia eletrônica e difratogramas de raio-X possibilitam avaliar alterações morfológicas e presença de cristais do composto férrico além do aparecimento nos padrões avaliados. Ainda, foi possível verificar a eficiência da impregnação química do nanomaterial na MMT devido à diferenciação da estrutura pela alta rugosidade, diferente do material não impregnado e do tratamento térmico tornando-a mais compacta e de menor solubilidade em meio aquoso.

Foi possível avaliar a eficácia da estabilidade do compósito após o tratamento térmico via calcinação em comparativo ao material não submetidos à alta temperatura. Em todos os ensaios de afinidade realizados, aqueles com emprego do material tratado resultaram em uma maior eficácia do contaminante em uso. A descoloração pela remoção do AM foi de $92,79 \pm 1,2\%$ e para o AT o maior percentual alcançado foi o de $14,3 \pm 0,85\%$ devido à natureza aniônica do corante impossibilitar uma melhor interação com o material compósito utilizado durante 5 minutos de ensaio.

No caso dos fármacos, os experimentos realizados com o OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT apresentaram uma turbidez maior que a inicial após à exposição, o que acabou resultando em uma quantificação de concentração maior do que a inicial no caso do PRO, não sendo recomendado a aplicação para correção de águas que indiquem este tipo de COE. Já o material calcinado apresentou uma remoção maior equivalente a $87,71 \pm 2,5\%$. Já no caso dos estudos com a CQ, a remoção foi significativamente mais baixa atingindo os percentuais de $1,96 \pm 0,1\%$ (AFCl não calcinado) e $88,07 \pm 1,0\%$ para o material tratado.

Uma das perspectivas de otimização de estudos para o AFCl desenvolvido atrela-se às alternativas que possam garantir uma menor dissolução do material em meio aquoso e alcoólico, devido à necessidade de facilitar a separação de fases após o processo de descoloração ou mineralização. Uma alternativa seria a submissão do material em um maior tempo ou maiores temperaturas de calcinação e a maior possibilidade de compactação do compósito. Outrossim, visando uma melhor

aplicabilidade do material testado, torna-se plausível a sugestão de estudos cinéticos para acompanhamento de equilíbrio cinético empregando o OG- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MMT como adsorvente. Pode-se também fazer uso de metodologias como estudos de sistemas contínuos, coluna de leito fixo com fotocatalise, dentre outros. Nesse viés, é possível entender as limitações e aplicabilidade de forma que seja possível otimizar a atividade do AFCI desenvolvido.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1032–1038, 2010.
- AKHIL, D.; LAKSHMI, D.; KUMAR, P. S.; VO, D. KARTIK, A. Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater. **Environmental Chemistry Letters**, p. 1-31, 2020.
- ALIYEV, E.; FILIZ, V.; KHAN, M. M.; LEE, Y. L.; ABETZ, C.; ABETZ, V. Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. **Nanomaterials**, v. 8, p. 1180
- ALOMAR, T.S. *et al.* Recent advances on the treatment of oil fields produced water by adsorption and advanced oxidation processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 103034, 2022.
- ALSAWY, T.; RASHAD, E.; QELISH, M. E.; MOHAMMED, R. H. A comprehensive review on the chemical regeneration of biochar adsorbent for sustainable wastewater treatment. **Clean Water**, v. 5, n. 29, 2022.
- AMOR, C.; MARCHÃO, L.; LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Application of Advanced Oxidation Process for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater: A Review. **Water**, v. 12, 2019.
- ANDRADE, J. F. K.; VARGAS, M. C. G.; RICO, I. L. R.; REYES, E. R.; FERNÁNDEZ, L. S. Q.; CRESPO, R. J. B.; DÍAZ, J. M. R. Evaluation of mass transfer in packed column for competitive adsorption of Tartrazine and brilliant blue FCF: A statistical analysis. **Results in Engineering**, v. 14, p. 100449, 2022.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, 2016.
- ASHWORTH, J. Drug pollution is threatening the water quality of the world's rivers. **Natural History Museum**, 2022.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.
- BAZRAFSHAN, E.; AMIRIAN, P.; MAHVI, A. H.; ANSARI, M. Application of adsorption process for phenolic compounds removal from aqueous environments: A systematic review. **Water and Wastewater Treatment**, v. 18, p. 146-163, 2016.
- BEE, S. L.; ABDULLAH, M. A. A.; BEE, S. T.; SIN, L. T. RAHMAT, A. R. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. **Progress Polymer Science**, v. 85, p. 57–82, 2018.

BOCKZAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017.

BRASIL. Lei nº 9433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989, 1997.

BRODIN, T.; PIOVANO, S.; FICK, J.; KLAMINDER, J.; HEYNEN, M.; JOHNSON, M. Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems—impacts through behavioural alterations. **The Royal Society Publishing**, v. 369, 2014.

CAPELLI, C.; YOKOYAMA, S.; CAMA, J.; HUERTAS, F. J. Montmorillonite dissolution kinetics: experimental and reactive transport modeling interpretation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2018.

CHAUDHARY, K.; KUMAR, K.; VENKATESU, P.; MASRAM, D. T. Protein immobilization on graphene oxide or reduced graphene oxide surface and their applications: Influence over activity, structural and thermal stability of protein. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 289, 2021.

CHEN, Y.; LIU, Z.; WANG, Z.; XUE, M.; ZHU, X.; TAO, T. Photodegradation of propranolol by Fe(III)-citrate complexes: kinetics, mechanism and effect of environmental media. **Journal Hazard Mater**, v. 194, p. 202-208, 2011.

CHENA, Q.; HILLS, C. D.; YUAN, M.; LIU, H.; TYRRER, M. Characterization of carbonated tricalcium silicate and its sorption capacity for heavy metals: a micron-scale composite adsorbent of active silicate gel and calcite. **J Hazard Mater**, p. 153-775, 2018.

DARDOURI, S.; SGHALER, J. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using different agricultural wastes as adsorbents, **Kor. J. Chem. Eng**, v. 34, p. 1037–1043, 2017.

DHENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, p. 167-176, 2015.

DIALLO, M.; DUNCAN, J.; SAVAGE, N. **Nanotechnology Applications for Clean Water: Solutions for Improving Water Quality**. Nova York, 2009.

DIAZ, J. L. T.; SILVA, A. M. T.; FARIA, J. L.; GOMES, H. T. Removal of Sudan IV from a simulated biphasic oily wastewater by using lipophilic carbon adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 963-971, 2018.

DINA, E.; MUNEER, M. B.; BENAMOR, A.; MUFTAH, H. E. Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review. **Applied Clay Science**, v. 229, 2022.

EIVAZZADEH-KEIHAN, R.; ALIMIRZALOO, F.; ALIABADI, H. A. M.; NORUZI, E. B.; AKBARZADEH, A. R.; MALEKI, A.; MADANCHI, H.; MAHDAVI, M. Functionalized

graphene oxide nanosheets with folic acid and silk fibroin as a novel nanobiocomposite for biomedical applications. **Scientific Reports**, v. 12, p. 6205, 2022.

EPELLE, E.; OKOYE, P.; RODDY, S.; GUNES, B.; OKOLIE, J. A. Advances in the Applications of Nanomaterials for Wastewater Treatment. **Environments**, n. 11, p. 141, 2022.

FERREIRA, M. T. Chloroquine and hydroxychloroquine in the environment and aquatic organisms: a review. **Revista Ambiental Água**, v. 18, 2023.

FREITAS, L. A. A.; BAPTISTA, G. R. Pharmaceutical Pollution and Disposal of Expired, Unused, and Unwanted Medicines in the Brazilian Context. **Journal Xenobiotics**, v. 11, p. 61-76, 2021.

FIL, B. A.; OZMETIN, C.; KORKMAZ, M. Characterization and Electrokinetic Properties of Montmorillonite. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 46, n. 2, p. 258-263, 2014.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

Fundação Nacional de Saúde. **Cronologia Histórica da Saúde Pública**. FUNASA, Brasília, 2017.

GARG, N.; SKIBSTED, J. Heated Montmorillonite: Structure, Reactivity, and Dissolution. **Calcinated Clays for Sustainable Concrete**, v. 10, p. 117-124, 2015.

GE, X.; CHAI, Z.; SHI, Q.; LI, J.; TANG, J.; LIU, Y.; WANG, W. Functionalized graphene-oxide nanosheets with amino groups facilitate macroscale superlubricity. **Friction**, v. 11, p. 187-200, 2023.

GONÇALVES, L. F.; HAAS, P. Effectiveness of Nanotechnology for Drugs in Patients with Cancer: Integrative Literature Review. **Literature Review**, v. 67, n. 3, 2021. **Environments**, v. 9, 2022.

HAN, Z.; SUN, L.; CHU, Y.; WANG, J.; WEI, C.; LIU, Y.; JIANG, Q.; HAN, C.; YAN, H.; SONG, X. Ultrasonication-Tailored Graphene Oxide of Varying Sizes in Multiple-Equilibrium-Route-Enhanced Adsorption for Aqueous Removal of Acridine Orange. **Molecules**, v. 28, p. 4179, 2023.

HU, W.; ZHAO, L.; ZHANG, Y.; DONG, L.; WANG, S.; HE, Y. Preparation and photocatalytic activity of graphene-modified Ag₂S composite. **J Exp Nanosci**, v. 11, p. 433-444, 2016.

HU, X.; ZHOU, Q. Health and ecosystem risks of graphene. **Chem. Rev.**, v. 113, 3815-3835, 2013.

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

IANCU, V. I.; RADU, G.L.; SCUTARIU, R. A new analytical method for the determination of beta-blockers and one metabolite in the influents and effluents of three urban wastewater treatment plants. **Analytical Methods**, v. 36, 2019.

IARC - International Agency for Research on Cancer. Pharmaceuticals. **IARC Monogr Eval Carcinog Risk Chem Hum**, v. 100, p. 1–437, 2015.

IMANIPOOR, J.; GHAFELEBASHI, A.; MIHAMMADI, M.; DINARI, M.; EHSANI, M. R. Fast and effective adsorption of amoxicillin from aqueous solutions by L-methionine modified montmorillonite K10. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 611, p. 125792, 2021.

INGLER, W. B.; KHAN, S. A self-driven p/n-Fe₂O₃ tandem photoelectrochemical cell for water splitting. **Electrochemical and solid-state letter**, v. 9, 2006.

JEONG, C. H.; POSTIGO, C.; RICHARDSON, S. D.; SIMMONS, J. E.; KIMURA, S. Y.; MARIÑAS, B. J.; BARCELO, D.; LIANG, P.; WAGNER, E. D.; PLEWA, M. J. Occurrence and Comparative Toxicity of Haloacetaldehyde Disinfection Byproducts in Drinking Water. **Environmental Science Technology**, v. 49, p. 13749-13759, 2015.

JIN, Q.; ZHANG, S.; WEN, T.; WANG, J.; GU, P.; ZHAO, G.; WANG, X.; CHEN, Z.; HAYAT, T.; WANG, X. Simultaneous adsorption and oxidative degradation of Bisphenol A by zero-valent iron/iron carbide nanoparticles encapsulated in N-doped carbon matrix. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 218-227, 2018.

KANAKARAJU, D.; KOCKLER, J.; MOTTI, C. A.; GLASS, B. D.; OELGEMOLLER, M. Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 14, p. 701-702, 2014.

KARADAG, H. G.; BOZBAG, S.; SANLI, D.; DEMIR, O.; OZENER, B.; HISAR, G.; ERKEY, C. Chapter 4.3 - Mass Transfer Effects in SCR Reactor for NO_x Abatement in Diesel Engines. **Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions**, p. 961-979, 2018.

KATSUKI, H.; CHOI, E. K.; LEE, W. J.; HWANG, K. T.; CHO, W. S.; HUANG, W.; KOMARNENI, S. Ultrafast microwave-hydrothermal synthesis of hexagonal plates of hematite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 205, p. 210-216, 2018.

KATIHAR, J.; BARGOLE, S.; GEORGE, S.; BHOI, R.; SAHARAN. Chapter 4 - Advanced technologies for wastewater treatment: New trends. **Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment**, p. 85-133, 2021.

KAUR, H.; HIPPARGI, G.; POPHALI, G. R.; BANSIWAL, A. K. 6 - Treatment methods for removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater. **Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology**, p. 129-150, 2019.

KHALIL, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, p. 279-284, 2015.

- KHOSHNAMEH, M.; FARAHBAKHSH, J.; ZARGAR, M.; MOHAMMAD, A. W.; BENAMOR, A.; ANG, W. L.; MAHMOUDI, E. α -Fe₂O₃/graphene oxide powder and thin film nanocomposites as peculiar photocatalysts for dye removal from wastewater. **Science Reports**, v. 11, p. 20378, 2021.
- KONIOS, D.; STYLIANAKIS, M. M.; STRATAKIS, E.; KYMAKIS, E. Dispersion behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 108-112, 2014.
- KOOPAEI, N. N.; ABDOLLAHI, M. Health risks associated with the pharmaceuticals in wastewater. **Daru Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 25, 2017.
- KHOSHMAN, M.; FARAHBAKHSH, J.; ZARGAR, M.; MOHAMMAD, A. W.; BENAMOR, A.; ANG, W. L.; MAHMOUDI, E. α -Fe₂O₃/graphene oxide powder and thin film nanocomposites as peculiar photocatalysts for dye removal from wastewater. **Science Report**, v. 11, p. 20378, 2021.
- KUMAR, P. G.; KANMANI, S.; KUMAR, P. S.; VELLINGIRI, K. Efficacy of simultaneous advanced oxidation and adsorption for treating municipal wastewater for indirect potable reuse. **Chemosphere**, v. 321, p. 138115, 2023.
- LI, F. J.; ZHAO, X.; ZHANG, S. Graphene Oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. **Nano Energy**, v. 16, p. 488-515, 2015.
- LI, H.; ZHANG, J.; ZHANG, Y.; HUANG, H.; OU, H.; ZHANG, Y. In-situ adsorption-conversion recovery of heavy metal cadmium by natural clay mineral for multi-functional photocatalysis. **Separation and purification Technology**, v. 319, p. 124058, 2023.
- LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043-1054, 2017.
- LIMA, J. P. M.; ROLLEMBERG, S. L. S. Técnicas Simplificadas de Tratamento de Água. **Revista Virtual Química**, v. 12, p. 447-460, 2020.
- LIN, S.S.; GUROL, M.D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 1417-1423, 1998.
- LINDEN, K. G.; MOHSENI, M. Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment. **Comprehensive Water Quality and Purification**, v. 2, p. 148-172, 2014.
- LIU, C.; OMER, A. M.; OUYANG, X. K. Adsorptive removal of cationic methylene blue dye using carboxymethyl cellulose/k-carrageenan/activated montmorillonite composite beads: Isotherm and kinetic studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 823-833, 2018.
- LIU, J.; ZHANG, J.; XING, L.; WANG, D.; WANG, L.; XIAO, H.; KE, J. Magnetic Fe₃O₄/attapulgite hybrids for Cd(II) adsorption: Performance, mechanism and recovery. **Journal of Hazardous Materials**, v. 412, p. 125237, 2021.

LOPES, J. S.; RODRIGUES, W. V.; OLIVEIRA, V. V.; BRAGA, A. N. S.; SILVA, R. T.; FRANÇA, A. A. C.; PAZ, E. C.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. S. Modification of kaolinite from Pará/Brazil region applied in the anionic dye photocatalytic discoloration. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 295-303, 2019.

MALLA, P.; LIU, C. H.; WU, W. C.; KABINSING, P.; SREEARUNOTHAI, P. Synthesis and characterization of Au-decorated graphene oxide nanocomposite for magneto-electrochemical detection of SARS-CoV-2 nucleocapsid gene. **Talanta**, v. 262, p. 124701, 2023.

MANTILLA, R. H.D.; SAIDY, C.; NOGUEIRA, R. F. P. Nontronite mineral clay N_{Au}-2 as support for hematite applied as catalyst for heterogeneous photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 277, p. 130258, 2021.

MARCINOWSKI, P.; BURY, D.; KRUPA, M.; SCIEZYNSKA, D.; PRABHU, P.; BOGACKI, J. Magnetite and Hematite in Advanced Oxidation Processes Application for Cosmetic Wastewater Treatment. **Processes**, v. 8, p. 1343, 2020.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; NETO, J. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 261-270, 2011.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MENAZEA, A. A.; AHMED, M. K. Silver and copper oxide nanoparticles-decorated graphene oxide via pulsed laser ablation technique: Preparation, characterization, and photoactivated antibacterial activity. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 22, p. 100464, 2020.

MENEZES, F. D.; REIS, S. R. R.; PINTO, S. R.; PORTILHO, F. L.; MELLO, F. V. C.; HELAL, E.; BARROS, A. O. S.; ALENCAR, L. M. R.; MENEZES, A. S.; SANTOS, C. C.; SOUZA, A. S.; PERINI, J. A.; MACHADO, D. E.; FELZENSWALB, I.; LIMA, C. F. A.; SUKHANOVA, A.; NABIEV, I.; OLIVEIRA, R. S. Graphene quantum dots unraveling: Green synthesis, characterization, radiolabeling with ^{99m}Tc, in vivo behavior and mutagenicity. **Materials Science & Engineering**, v. 102, p. 405-414, 2019.

METAFONOVA, G.; BATOEV, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. **Water Research**, v. 132, p. 177-189, 2018.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HUBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MOHAMMAD, K. U. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438-462, 2017.

MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; PIETRO, A. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. **Catalysis Today**, n. 281, p. 144-164, 2017.

MORETTI, C. J.; DAS, D.; KISTNER, B. T. GULLICKS, H.; HUNG, Y. T. Activated Sludge and Other Aerobic Suspended Culture Processes. **Water**, v. 3, p. 806–818, 2011.

MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, A. A.; PERES, A. E. C.; NEITZKE, P. R. M. C.; DANTAS, T. N. C. D. Microemulsions and nanoemulsions applied to iron ore flotation. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, p. 2978-2986, 2-19.

MURRAY, C. C.; SAFULKO, A.; VATANKHAH, H.; LIU, C. J.; TAJDINI, B.; MARSHALL, R. E.; BELLONA, C. PFAS adsorbent selection: The role of adsorbent use rate, water quality, and cost. **Journal of Hazardous Materials**, v. 254, p. 131481, 2023.

MUSAWI, T. J.; MENGELIZADEH, N.; ALWARED, A. I.; BALARAK, D.; SABAGHI, R. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by MMT/CuFe₂O₄ nanocomposite: characteristics, response surface methodology, and toxicity analyses. **Environment Sciences Pollutants Int**, v. 27, p. 70076-70093, 2023.

MUTHUKRISHNARAJ, A.; VADIVEL, S.; KAMALAKANNAN, V. P.; BALASUBRAMANIAN, N. **α -Fe₂O₃/reduced graphene oxide nanorod as efficient photocatalyst for methylene blue degradation**. Materials Research Innovations, v. 19, 2015.

NADDEO, V.; SECONDES, M. F. N.; BOREA, L.; HASAN, S. W.; Jr. BALLESTEROS, F.; BELGIORNO, V. Removal of contaminants of emerging concern from real wastewater by an innovative hybrid membrane process-UltraSound, Adsorption, and Membrane ultrafiltration (USAMe®). **Ultrasonics- Sonochemistry**, v. 68, p. 1-10, 2020.

NASCIMENTO JÚNIOR, W. J.; AGUIAR, G. H.; LANDERS, R.; VIEIRA, M. G. A.; MOTTA SOBRINHO, M. A. Potencial of the main magnetic iron oxides synthesized over graphene oxide in integrated adsorption and photocatalysis of inorganic and organic emergente contaminants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 671, p. 131647, 2023.

NAVES, J. I. T. R.; BARBOSA, D. S.; LACERDA, C. A. Emerging micropollutants of pharmaceutical origin in surface waters in BRICS: a review. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 11, 2022.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, R.F.P.; MODÉ, D.F. Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. **Eclética Química**, vol. 27, n. 1, p. 169-185, São Paulo, 2002.

OBULAPURAM, P. K.; ARFIN, T.; MOHAMMAD, F.; KHISTE, S. K.; CHAVALI, M.; ALBALAWI, A. N.; LOHEDAN, H. A. Adsorption, Equilibrium Isotherm, and Thermodynamic Studies towards the Removal of Reactive Orange 16 Dye Using Cu(I)-Polyaniline Composite. **Polymers**, v. 13, p. 3490, 2021.

OMRI, A.; HAMZA, W.; BENZINA, M. Photo-Fenton oxidation and mineralization of methyl orange using Fe-sand as effective heterogeneous catalyst. **J Photochem Photobiol A Chem**, v. 393, p. 112444, 2020.

OPUCHOVIC, O.; KAREIVA, A. Historical hematite pigment: Synthesis by an aqueous sol-gel method, characterization and application for the colouration of ceramic glazes. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4503-4513, 2015.

OYIM, J.; AMUHAYA, E.; MATSHITSE, R.; MACK, J.; NYOKONG, T. Integrated photocatalyst adsorbents based on porphyrin anchored to activated carbon granules for water treatment. **Carbon Trends**, v. 8, p. 100191, 2022.

PEREZ-RAMIREZ, E. E.; ROSA-ALVAREZ, G.; SALAS, P.; VELASCO-SANTOS, C.; MARTINEZ-HERNANDEZ A. L. Comparison as effective photocatalyst or adsorbent of carbon materials of one, two, and three dimensions for the removal of reactive red 2 in water. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n.10, p. 872-880, 2015.

PHAN, T. T. N.; NIKOLOSKE, A. N. BAHRI, P. A.; LI, D. Adsorption and photo-Fenton catalytic degradation of organic dyes over crystalline LaFeO₃-doped porous silica. **RSC Advances**, n. 63, 2018.

PICCININ, S. The band structure and optical absorption of hematite (α -Fe₂O₃): a first-principles GW-BSE study. **The Royal Society of Chemistry**, 2019.

POURHAKKAK, P.; TAGHIZADEH, A.; TAGHIZADEH, M.; GHAEDI, M.; HADHDOST, S. Chapter 1 - Fundamentals of adsorption technology. **Interface Science and Technology**, v. 33, p. 1-70, 2021.

PRADHAN, S. K.; XIAO, B.; MISHRA, S.; KILLAM, A.; PRADHAN, A. K. Resistive switching behavior of reduced graphene oxide memory cells for low power nonvolatile device application. **Scientific Reports**, v. 6, n. 267663, 2016.

RAMESH, M.; MUTHURAMAN, A. Chapter 1 - Flavoring and Coloring Agents: Health Risks and Potential Problems. **Natural and Artificial Flavoring and Food Dyes**, p. 1-28, 2018.

RANISHENKA, B.; ULASHCHIK, E.; TATULCHENKOV, M.; SHARKO, O.; PANARIN, A.; DREMOVA, N.; SHMANAI, V. Graphene oxide functionalization via epoxide ring opening in bioconjugation compatible conditions. **FlatChem**, v. 27, p. 100235, 2021.

RATHI, R. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**, 2020.

RODWIHOK, C.; SUWANNAKAEW, M.; HAN, S. W.; LIM, Y. J.; PARK, S. Y.; WOO, S. W.; CHOE, J. W.; WONGRATANAPHISAN, D.; KIM, H. S. Effective removal of

hazardous organic contaminant using integrated photocatalytic adsorbents: Ternary zinc oxide/zeolite-coal fly ash/reduced graphene oxide nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 662, p. 131044, 2023.

ROSSA, V.; FERREIRA, L. E. M.; VASCONCELOS, S. C.; SHIMABUKURO, E. T. T.; MADRIADA, V. G. X.; CARVALHO, A. P.; PERGHER, S. B. C.; SILVA, F. C.; FERREIRA, V. F.; JUNIOR, C. A. C.; LIMA, T. M. Nanocomposites based on the graphene family for food packaging: historical perspective, preparation methods, and properties. **RSC Advances**, n. 22, 2022.

ROUQUEROL, J.; SING, K.; LLEWELLYN, P. Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications. **Academic Press**, v. 2, p. 393-465.

SALEM, A. AKBARI, S. R. Removal of lead from solution by combination of natural zeolite-kaolin-bentonite as a new low-cost adsorbent. **Chemical Engineering**, p. 174-619, 2011.

SAMAL, K.; MAHAPATRA, S.; ALI, M. H. Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. **Energy Nexus**, v. 6, p. 100076, 2022.

SAMMAIAH, A.; HUANG, W.; WANG, X. Synthesis of magnetic Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites and their tribological properties under magnetic field. **Materials Research Express**, v. 5, p. 105006-105016, 2018.

SARAVANAN, A.; DEIVAYANAI, V. C.; KUMAR, P. S.; RANGASAMY, G.; HEMAVATHY, R. V.; HARSHANA, T.; GAYATHRI, N.; ALAGUMALAI, K. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**, v. 308, p. 136524, 2022.

SGROI, M.; ANUMOL, T.; VAGLIASINDI, F. G. A.; SNYDER, S. A.; ROCCARO, P. Comparison of the new Cl₂/O₃/UV process with different ozone-and UV-based AOPs for wastewater treatment at pilot scale: Removal of pharmaceuticals and changes in fluorescing organic matter. **Science of The Total Environment**, v. 765, p.142720, 2020.

SIAHROSTAMI, S.; LI, G. L.; VISWANATHAN, V.; NORSEKOV, J. K. One- or Two-electron Water Oxidation, Hydroxyl Radical or H₂O₂ Evolution. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 16, p. 1157-1160, 2017.

SIBURIAN, R.; SIHOTANG, H.; RAJA, S. L.; SUPENO, M.; SIMANJUNAK, C. New route to synthesize of graphene nano sheets. **Oriental Journal of Chemistry**, n. 34, v. 1, 2018.

SILVA FILHO, E. A.; VAZZOLER, F. S. D.; VAZZOLER, H.; ULIANA, F.; DIAZ, V. Organophilic clays and their application in atrazine adsorption. **Cerâmica**, v. 67, p. 158-163, 2021.

SILVA, A. R. F.; LEÃO, V. G. Descarte de medicamentos e seus impactos à saúde e meio ambiente. **Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research**, v. 28, n. 4, p. 92-96, 2019.

SUNDRAMOORTHY, A. K.; GUNASEKARAN, S. Applications of graphene in quality assurance and safety of food. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 60, p.36-53, 2014.

TABANA, L.; TICHAPONDWA, S.; LABUSCHAGNE, F.; CHIRWA, E. Adsorption of phenol from wastewater using calcined magnesium-zincaluminium layered double hydroxide clay. **Sustainability**, v. 12, p. 4273, 2020.

TANWAR, S.; MATHUR, D. Magnetite-graphene oxide nanocomposites: Facile synthesis and characterization of optical and magnetic property. **Materials Today: Proceedings**, v. 30, p. 17-22, 2020.

TERRACIANO, A.; ZHANG, J.; CHRISTODOULATOS, C.; WU, F.; MENG, X. Adsorption of Ca^{2+} on single layer graphene oxide. **Journal of Environmental Science**, v. 57, p. 8-14, 2017.

THANGAVEL, S.; VENUGOPAL, G. Understanding the adsorption property of graphene-oxide with different degrees of oxidation levels. **Powder Technology**, v. 257, p. 141-148, 2014.

THOMAS, N.; DIONYSIOS, D. D.; PILLAI, S. C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, p. 124082, 2021.

TIAN, W.; LIN, J.; ZHANG, H.; DUAN, X.; WANG, H.; SUN, H.; WANG. Kinetics and mechanism of synergistic adsorption and persulfate activation by N-doped porous carbon for antibiotics removals in single and binary solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, p. 127083, 2022.

TOHAMY, E. A.; ALI, S. S.; LI, F.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A. G.; ELSAMAHY, T.; JIAO, H.; FU, Y.; SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, p. 113160, 2022.

TRAN, N. H.; YOU, S. J.; BANDEGHARAEI, A. H.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

TWINKLE, Y.; SINGH, K.; BANSAL, S. A.; KUMAR, S. Graphene oxide (GO)/Copper doped Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles for organic pollutants degradation applications at room temperature and neutral pH. **Materials Research Express**, v. 6, n. 11, 2019.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438-462, 2017.

UNUABONAH, E. I.; UGWUJA, C. G.; OMOROGIE, M. O. ADEWUYI, A.; OLADOJA, N. A. Clays for Efficient Disinfection of Bacteria in Water. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 211–223, 2018.

- VAGVOLGYI, V.; GYORFI, K.; ZSIRKA, B.; HORVATH, E.; KRISTOF, J. The role of thermal analysis in the development of high-iron-content kaolinite-based photocatalysts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 142, p. 289-299, 2020.
- VELOSA, A. C. Avanços tecnológicos no tratamento de águas de mananciais. **Holos Environment**, v. 15, p. 194, 2015.
- VILLALOBOS, E.; MARCO, J. F.; YÁÑEZ, C. Reduced Graphene Oxide as a Platform for the Immobilization of Amino-Cyclodextrins. **Micromachines**, v. 14, p. 746, 2023.
- VINUTH, M.; NAIK, B.; MAHADEVASWAMY, M. M.; PRABHAKARA, M. C. Environmentally benign Fe(III)–montmorillonite for rapid adsorption of methylene blue dye in aqueous medium under ambient conditions. **Fashion and Textiles**, v. 4, 2017.
- WANG, J.; CHEN, X. Removal of antibiotic resistance genes (ARGs) in various wastewater treatment processes: an overview. **Critical Reviews Environmental Science and Technology**, v. 52, p. 571–630, 2022.
- WANG, R.; LI, H.; GE, G.; DAI, N. RAO, J.; RAN, H.; ZHANG, Y. Montmorillonite-based two-dimensional nanocomposites: Preparation and applications. **Molecules**, v. 26, p. 2521, 2021.
- WERLING, N.; KALTENBACH, J.; WEIDLER, P. G.; SCHUHMANN, R.; DEHN, F.; EMMERICH, K. Solubility of Calcined Kaolinite, Montmorillonite, and Illite in High Molar NaOH and Suitability as Precursors for Geopolymers. **Clays Clay Mineral**, v. 70, n. 2, p. 270-289, 2022.
- WISSING, M.; NIEHUES, M.; RAVOO, B. J.; STUDER, A. Synthesis and Immobilization of Metal Nanoparticles Using Photoactive Polymer-Decorated Zeolite L Crystals and Their Application in Catalysis. *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 362, p. 2245 - 2253, 2020.
- WU, Q.; XU, X.; YANG, H.; KE, L. Application of Nanotechnology in Wastewater Treatment. **Nanoscience and Nanotechnology**, 2017.
- WU, W.; WU, Z.; YU, T.; JIANG, C.; KIM, W. S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p. 1–43, 2015.
- XIANG, Q.; LANG, D.; SHEN, T.; LIU, F. Graphene-modified nanosized Ag₃PO₄ photocatalysts for enhanced visible-light photocatalytic activity and stability. **Applied Catalysis B Environmental**, v. 162, p. 196–203, 2015.
- XING, L.; QU, Y.; WANG, C.; SHAO, L.; ZOU, Z.; SONG, W. Kinetic Study on Thermal Decomposition Behavior of Hematite Ore Fines at High Temperature. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 51, p. 395-406, 2020.
- YAHYA, N.; AZIZ, F.; JAMALUDIN, N.A.; MUTALIB, M. A.; ISMAIL, A. F.; SALLEH, W. N. W.; JAAFAR, J.; YUSOF, N. L.; LUDIN, N. A review of Integrated Photocatalyst

Adsorbents for Wastewater Treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2018.

YAN, S.; LAI, X.; FAN, L.; WANG, T.; YAO, Y.; WANG, W. Integrating adsorption and in situ advanced oxidation for the treatment of organic wastewater by 3D carbon aerogel embedded with Fe-doped carbonitrides. **Environmental Science Pollution**, v. 30, p. 1386-1398, 2023.

YANG, N.; YANG, D.; ZHANG, G.; CHEN, L.; LIU, D.; CAI, M.; FAN, X. The Effects of Graphene Stacking on the Performance of Methane Sensor: A First-Principles Study on the Adsorption, Band Gap and Doping of Graphene. **Sensors**, v. 18, p. 422, 2018.

YAO, C.; CHEN, T. A film-diffusion-based adsorption kinetic equation and its application. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 119, p. 87-92, 2017.

YAP, P. L.; NINE, M. J.; HASSAN, K.; TUNG, T. T.; TRAN, D. N. H.; LOSIC, D. Graphene-based sorbentes for multipollutants removal in water: A review of recent progress. **Advanced Functional Materials**, v. 31, p. 2007356-2007381, 2021.

YIN, N.; GENG, N.; WANG, T.; WANG, H.; PAM, H.; YANG, Q.; LOU, Y.; ZHUGE. Effect of Acidification on Clay Minerals and Surface Properties of Brown Soil. **Sustainability**, v. 15, 2023.

YUAN, Y.; SHEN, P.; LI, Q.; CHEN, G.; ZHANG, H.; ZHU, L.; ZOU, B.; LIU, B. Excellent photocatalytic performance of few-layer MoS₂/graphene hybrids. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 700, p. 12–17, 2017.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M.; Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno) :quo vadis?. **Quimica Nova**, v. 36, p.1533-1539, 2013.

ZHANG, L.; BAO, Z.; YU, X.; DAI, P.; ZHU, J.; WU, M.; LI, G.; LIU, X.; SUN, Z.; CHEN, C. Rational Design of α -Fe₂O₃/Reduced Graphene Oxide Composites: Rapid Detection and Effective Removal of Organic Pollutants. **Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p. 6431-6438, 2016.

ZHANG, Y.; QI, J.; SUN, Y.; ZHU, Z.; WANG, C.; SUN, X.; LI, J. Anchoring nanosized MOFs at the interface of porous millimeter beads and their enhanced adsorption mechanism for VOCs. **Journal of Cleaner Production**, v. 353, p. 131631, 2022.

ZHANG, Z.; HANNES, C. S.; ADAMSOM, D. H. Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches. **Carbon**, v. 154, p. 510-521, 2019.

ZHAO, Y.; KANG, S.; QIN, L.; WANG, W.; ZHANG, T.; SONG, S.; KOMARNENI, S. Self-assembled gels of Fe-chitosan/montmorillonite nanosheets: Dye degradation by the synergistic effect of adsorption and photo-Fenton reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, 2020.

ZHU, T. T.; ZHONG, X. S.; LAI, W. X.; ZHANG, Y. B.; LIU, Y. W. Insights into the fate and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes using biological wastewater treatment technology. **Sci Total Environment**, v. 776, p.145906, 2021.