



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

WELENILTON JOSÉ DO NASCIMENTO JÚNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTE FOTOCATALÍTICO INTEGRADO
AFCI À BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO, ÓXIDOS DE FERRO E MACROALGA
MARROM PARA O TRATAMENTO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS E
INORGÂNICOS**

Recife

2023

WELENILTON JOSÉ DO NASCIMENTO JÚNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTE FOTOCATALÍTICO INTEGRADO
AFCI À BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO, ÓXIDOS DE FERRO E MACROALGA
MARROM PARA O TRATAMENTO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS E
INORGÂNICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Prof^o Dr^o Mauricio Alves da Motta Sobrinho

Prof^a Dr^a Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Recife

2023

Catálogo na fonte:
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4/1502

N244d Nascimento Júnior, Welenilton José do.

Desenvolvimento de adsorvente fotocatalítico integrado AFCI a base de óxido de grafeno, óxidos de ferro e macroalga marrom para o tratamento de contaminantes orgânicos e inorgânicos. / Welenilton José do Nascimento Júnior. – 2023.

175 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Orientadora: Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2023.

Inclui referências, apêndices e anexo.

1. Engenharia química. 2. Adsorventes fotocatalíticos integrados. 3. Adsorção multicomponente. 4. Fotocatálise heterogênea. 5. Óxido de grafeno. 6. *Sargassum filipendula*. 7. Contaminantes emergentes orgânicos. 8. Metais tóxicos. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da (orientador). II. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato (orientadora). III. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG/2023-205

WELENILTON JOSÉ DO NASCIMENTO JÚNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTE FOTOCATALÍTICO INTEGRADO
AFCI A BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO, ÓXIDOS DE FERRO E MACROALGA
MARROM PARA O TRATAMENTO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS E
INORGÂNICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 18 / 08 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto (Examinador Externo)
Universidade Federal Santa Maria

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador Interno)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Profa. Dra. Patrícia Prediger (Examinadora Externa)
Universidade Estadual de Campinas

Participação por Videoconferência

Profa. Dra. Rosângela Bergamasco (Examinadora Externa)
Universidade Estadual de Maringá

Dedico essa tese a Maria Fernandes do Nascimento, minha avó, a quem fiz uma promessa há muitos anos: — “Vou ser doutor pra cuidar da senhora” e não pude cumpri-la na íntegra. Espero ter cuidado bem da senhora, já que a senhora não pode ver eu me tornar doutor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gratidão a Deus e minha espiritualidade, que me trouxeram até aqui e me sustentaram nos momentos difíceis. Por todas as pessoas que foram colocadas no meu caminho na hora, e por toda força que me foi dada para terminar esse trabalho com sucesso.

Em segundo lugar, deixo minha homenagem a minha família, quem me conhece, quem me cuida e quem atravessou os percalços de um doutorado em condições atípicas do meu lado. Maria Fernandes, minha vó, essa conquista é toda sua. Sei que você tá fazendo festa no céu do lado de Maria pra celebrar todas as minhas vitórias. André Duarte, meu amor, você foi meu sustento. Você foi forte por mim e por você quando eu precisei. Meus pais, Simone e Nil, o homem que eu me tornei hoje deve tudo a vocês. Obrigado por nunca deixarem de cuidar de mim. Benjamin, Ben, Benzinho, não se passou um dia desde que você partiu que eu não tenha sentido saudades da sua companhia. Você me dá muita força, de querer ser melhor, de querer ser tão bondoso quanto um cão pode ser.

Em terceiro lugar, agradeço aqueles que podem ser lidos nas entrelinhas dessa tese. Especialmente aos professores Maurício Motta e Melissa Vieira pela acolhida como orientando. A Giovane Aguiar e Renan Massarelli por tantos dias de experimentos e disposição pra fazer esse projeto dar certo. A Bruna Nascimento, Caroline de Araújo, Ziane Santana, Maryne Patrícia e Ronald Keverson, por terem me orientado nesse laboratório de referência em grafeno. O GPTA é enorme. A Chesque Cavassano, quem eu mais atormentei para que essa tese ficasse pronta. Aos professores Marcos Ghislandi, Jorge Cavalcanti e Patrícia Prediger, por tantas contribuições na concepção e no desenvolvimento desse trabalho. Certamente a qualidade não seria a mesma sem vocês. E a professora Marta Duarte, não só pela orientação no estágio à docência, mas pelo carinho e humanidade que são fonte de inspiração na construção da minha carreira acadêmica.

Um agradecimento especial aos professores Guilherme Dotto e Rosangela Bergamasco, por participarem do julgamento desse trabalho.

E por último e não menos importante, a todos os grandes amigos que tenho feito nessa caminhada, dentro e fora da academia, pelos quais nutro sentimento de fraternidade e respeito, mesmo alguns estando longe. Cristiane Nunes, Guthemberg Silva, Thaís Nascimento, Mykael Wanderlei, Maira Motta, Séfora Silva, Ana Cláudia, Talles Costa, Mirray Teixeira, Erica Dantas, Raquel Silva, Ramon Aquino e todos os outros que eu desatentamente esquecer, sintam-se abraçados e não esqueçam que eu estarei sempre na fila torcendo pelo sucesso de vocês.

RESUMO

Os contaminantes emergentes têm preocupado cientistas da água há quase um século e as tecnologias avançadas de tratamento de efluentes vêm propondo novos materiais com potencial de integrar processos existentes. Os “Adsorventes Fotocatalíticos Integrados” despontam como uma dessas alternativas prometendo integrar operações de adsorção, que se beneficiam do baixo custo de implementação e operação, e de fotocatalise heterogênea, que apresentam a vantagem da mineralização da carga orgânica e regeneração do resíduo sólido (poluente secundário da adsorção). Nesse trabalho, foram avaliados três derivados de óxido de grafeno e dois derivados de algas marrons em ensaios de afinidade para remoção de três cátions metálicos e de três corantes sintéticos. Selecionados um cátion metálico (Pb^{2+}) e um corante (azul de metileno) como contaminantes-modelo, ensaios binários para avaliar a cinética, equilíbrio e regeneração dos processos foram conduzidos com os cinco materiais. Os nanomateriais produzidos no estudo foram caracterizados por MEV/EDS, DRX, XPS, FTIR, DRS, UV-vis e TG/DTA. A caracterização dos derivados de algas foi referenciada da literatura uma vez que as propriedades desses materiais já foram extensivamente exploradas. OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentou o melhor desempenho dentre os nanomateriais de forma geral, tanto para processos adsorptivos quanto para a fotocatalise a respeito da eficiência e regeneração, assim como partículas de *Sargassum filipendula* apresentaram o melhor desempenho dentre os macromateriais na adsorção em batelada e leito-fixo. O biocompósito SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ foi produzido a partir de impregnação química assistida de ultrassom e caracterizado por MEV/EDS, FTIR, ASAP, TG/DTA, picnometria e porosimetria. Para avaliar o desempenho do adsorvente fotocatalítico, ensaios de pH, fonte de radiação, dose de adsorvente, dose de H_2O_2 , cinéticos e de ciclos de adsorção e fotocatalise integrados foram conduzidos. O biocompósito demonstrou taxas de remoção de cor, $\text{Pb}(\text{II})$ e mineralização de matéria orgânica próximas de 100% por 4 ciclos sob as condições experimentais selecionadas nos estudos, despontando como uma alternativa viável no tratamento de efluentes complexos contendo contaminantes orgânicos e inorgânicos recalcitrantes. Ensaios de fitotoxicidade demonstraram que o tratamento oxidativo produziu amostras com menor toxicidade aguda para sementes de alface.

Palavras-chave: adsorventes fotocatalíticos integrados; adsorção multicomponente; fotocatalise heterogênea; óxido de grafeno; *Sargassum filipendula*; contaminantes emergentes orgânicos; metais tóxicos.

ABSTRACT

Contaminants of emerging concern have caused interest of water scientists for almost a century and advanced wastewater treatment processes have been suggesting new materials able to integrate existing operations. The “integrated photocatalytic adsorbents” can combine the adsorption operation, which benefits from low-cost design and operation, and heterogeneous photocatalysis, which is able to mineralize organic matter and in addition, regenerate the solid waste (secondary pollution from adsorption). In this work, three graphene oxide-based nanomaterials and two brown-algae adsorbents were investigated in the removal of three metal cations and three synthetic dyes. One cation (Pb^{2+}) and one dye (methyl blue) were chosen as model contaminants for kinetics, adsorption equilibrium, and regeneration assays with all five materials. The graphene oxide-based nanomaterials were characterized by SEM/EDX, XRD, XPS, FTIR, DRS, UV-vis, and TG/DTA. Since brown-algae materials were fully and extensively explored in literature before, characterization results were referred to. $\text{GO}/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ displayed the best performance among the nanomaterials for both adsorption and photocatalytic processes regarding efficiency and regeneration capability as well as *Sargassum filipendula* demonstrated to be more effective in adsorption in batch and fixed-bed assays. The biocomposite SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ was synthesized by ultrasound-assisted chemical impregnation and characterized by SEM/EDX, FTIR, ASAP, TG/DTA, mercury porosimetry, and helium pycnometry. To investigate the potential of the photocatalytic adsorbent, the effects of pH, radiation source, adsorbent dose, H_2O_2 dose, kinetics, and successive regeneration cycles were carried out. The biocomposite demonstrated removal rates for color, $\text{Pb}(\text{II})$, and organic matter mineralization approaching 100% for 4 successive cycles under the selected operational conditions, arising as a suitable alternative in the treatment of multipollutant complex wastewater samples containing organic and inorganic persistent contaminants. Phytotoxicity assays revealed that the photocatalytic process generated samples with less acute toxicity to lettuce seeds compared to the raw samples.

Keywords: integrated photocatalytic adsorbent; heterogeneous photocatalysis; multipollutant adsorption; graphene oxide; *Sargassum filipendula*; toxic metal cations; organic pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação das moléculas de (a) AT, (b) AM e (c) CV.	28
Figura 2	Estruturas bidimensionais de grafeno, OG e OGR (a) e rotas de preparação (b).	40
Figura 3	Estruturas cristalinas tridimensionais de (a) α -Fe ₂ O ₃ e (b) Fe ₃ O ₄ .	46
Figura 4	Esquema representativo da transferência de elétrons na excitação de um semicondutor genérico para OG com consequente degradação de poluentes orgânicos.	51
Figura 5	Crítérios para seleção de adsorventes em AFCIs.	54
Figura 6	Etapas de investigação da tese de doutorado.	58
Figura 7	Reator fotocatalítico de bancada.	65
Figura 8	Suspensões de OG (a), OG/Fe ₃ O ₄ (b) e OG/ α Fe ₂ O ₃ (c) e partículas de <i>Sargassum</i> lavadas à esquerda (d) e resíduo após extração de alginato à direita (e).	76
Figura 9	Microscopias eletrônicas para o (a) OG (b) OG/Fe ₃ O ₄ (magnetita) e (c) OG/ α Fe ₂ O ₃ (hematita) nas ampliações de 2000x (à esquerda) e 15000x (à direita) com respectivos resultados da análise de composição centesimal de EDS.	77
Figura 10	Difratogramas de raios-X para os nanomateriais OG, OG/Fe ₃ O ₄ (magnetita) e OG/ α Fe ₂ O ₃ (hematita) e padrões difratométricos para o grafite, magnetita e hematita.	80
Figura 11	Espectro fotoeletrônico de raios-X amplo para os materiais de OG (a) e espectros de nível nuclear para OG-C1s (b), OG-O1s (c), OG/Fe ₃ O ₄ -Fe2p (d), OG/Fe ₃ O ₄ -C1s (e), OG/Fe ₃ O ₄ -O1s (f), OG/ α Fe ₂ O ₃ -Fe2p (g), OG/ α Fe ₂ O ₃ - O1s (h).	82
Figura 12	Espectros de infravermelho para o OG, OG/Fe ₃ O ₄ e OG/ α Fe ₂ O ₃ .	85
Figura 13	Decomposição térmica de OG, OG/Fe ₃ O ₄ (magnetita) e OG/ α Fe ₂ O ₃ (hematita) por análise termogravimétrica.	88
Figura 14	Espectro de absorção no UV-visível (a) e espectros DRS convertidos com o método de Kubelka-Munk sobre o método	89

de Tauc $[(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)]$ para o OG, OG/Fe₃O₄(magnetita) e OG/ α Fe₂O₃ (hematita) (b,c e d, respectivamente).

- Figura 15 Suspensões de OG/Fe₃O₄ (preta) e OG/ α Fe₂O₃ (marrom) ao serem agitadas (à esquerda) e após aplicação de campo magnético por 30 minutos (à direita). 92
- Figura 16 Remoção de metais em sistemas monocomponentes e ternários. (T = 22.9-23.2 ± 0,1 °C; agitação = 200 rpm; t = 4 h; pH₀ = 4,42-4,50 ± 0,01; [Metal]₀ ~ 1,0 mmol/L; doses: [OG] = 0,2 mg/mL; OG/Fe_xO_y = 1,0 mg/mL; SGS e RSGS = 2,0 mg/mL). 97
- Figura 17 Remoção de corantes em sistemas monocomponentes (à esquerda) e ternários (à direita) por fotocatalise heterogêna. Fotoperoxidação na ausência dos materiais é indicada pela linha pontilhada. (agitação = 250 rpm; [contaminantes]₀ ~ 0,05 mmol/L cada; [OG] = 0,2 mg/mL; OG/Fe_xO_y = 1,0 mg/mL; [H₂O₂] = 0,04 M; UVC 15W). 101
- Figura 18 Cinéticas de adsorção de Pb(II) e AM em nanomateriais de OG e derivados de alga marrom. ([Pb]₀ = 1,0 mmol.L⁻¹; [MB]₀ = 0,05 mmol.L⁻¹; [OG] = 0,2 mg.mL⁻¹; [OG/Fe_xO_y] = 1,0 mg.mL⁻¹; [SGS] e [RSGS] = 2 mg.mL⁻¹; pH₀ = 4,5; 250 rpm) 103
- Figura 19 Isotermas de adsorção binária de Pb(II) e AM a 30°C em nanomateriais de OG e derivados de alga marrom e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. 108
- Figura 20 SGS e RSGS contaminadas nos ensaios cinéticos após os ensaios de dessorção com diferentes eluentes. 112
- Figura 21 Recuperação de Pb (acima) e teores de Fe lixiviado (abaixo) para os eluentes avaliados na dessorção de nanomateriais de OG ([HNO₃] = [CaCl₂] = [NaOH] = 0,5 M; [EDTA] = 0,001 M; <LD = abaixo dos limites de detecção) 113
- Figura 22 Recuperação de Pb para os eluentes avaliados na dessorção de macroalgas marrons ([HNO₃] = [CaCl₂] = 0,5 M; [EDTA] = 0,001 M). 114
- Figura 23 Remoção de COT (a) e Pb (b) nos ensaios de adsorção fotocatalítica integrada ao longo de cinco ciclos de operação para os nanomateriais de OG. 115

Figura 24	Concentrações de Fe lixiviado (acima) e Pb dessorvido (abaixo) nos ensaios de adsorção fotocatalítica integrada ao longo de cinco ciclos.	117
Figura 25	Curvas de ruptura ($C_{\text{Saída}}/C_0(t)$) dos contaminantes AM e Pb(II) tratados com SGS e RSGS em coluna de leito fixo ($[AM]_0 = 0,052 \text{ mM}$; $[Pb(II)]_0 = 0,450 \text{ mM}$; $F_{\text{entrada}} = 1,15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).	118
Figura 26	Cinética de recuperação de Pb na operação de dessorção do leito fixo ($F_{\text{entrada}} = 1,15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$; $V_{\text{eluyente}} = 220 \text{ mL}$ ($\text{HNO}_3 \text{ } 0,5 \text{ M}$)).	120
Figura 27	Espectros de fotoelétrons de raios-X para OG após o tratamento de soluções de AM e Pb(II).	122
Figura 28	Espectros de fotoelétrons de raios-X para OG/ Fe_3O_4 após o tratamento de soluções de AM e Pb(II).	123
Figura 29	Espectros de fotoelétrons de raios-X para OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ após o tratamento de soluções de AM e Pb(II).	124
Figura 30	Espectros de fotoelétrons de raios-X para SGS após o tratamento de soluções de AM e Pb(II).	124
Figura 31	Espectros de fotoelétrons de raios-X para RSGS após o tratamento de soluções de AM e Pb(II).	125
Figura 32	Difratogramas de raios-X para os nanomateriais de OG após cinco ciclos de ensaios de adsorção fotocatalítica integrada.	126
Figura 33	Micrografias eletrônicas dos nanomateriais puros (à esquerda) e após 5 ciclos de adsorção fotocatalítica integrada (à direita) a magnificação de 15000x.	128
Figura 34	Composição elementar e distribuição dos elementos ao longo da superfície dos materiais contaminados de acordo com a análise de EDS.	129
Figura 35	OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ imobilizados em alga marinha marrom (SGS) e co-precipitação da hematita (a) e por impregnação química (b) assistidas por ultrassom e após etapa adicional de calcinação a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (c e d).	132
Figura 36	Análise termogravimétrica (à esquerda) e diferencial térmica (à direita) dos materiais produzidos.	134

Figura 37	Desenvolvimento do AFCI SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃ .	136
Figura 38	Microscopias eletrônicas de SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃ em magnificações de 5000x (à esquerda) e 20000x (à direita), materiais precursores SGS (Nascimento Júnior, 2019) e OG/ α Fe ₂ O ₃ a 20000x e resultados da composição centesimal (EDS).	137
Figura 39	Espectro de IV com transformada de Fourier para SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃ (à esquerda) e espectros dos materiais precursores (à direita).	138
Figura 40	Distribuição do diâmetro médio de poros de SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃ .	140
Figura 41	Etapas de investigação da eficiência do adsorvente fotocatalítico integrado SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃ .	142
Figura 42	Estudo de pH da adsorção AFCI SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃ .	143
Figura 43	Estudo de radiação do processo fotocatalítico de SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃ (t=20 min; [H ₂ O ₂] = 0,041 M; [AFCI] = 2,0 g.L ⁻¹).	144
Figura 44	Gráficos de Pareto para o efeito dos parâmetros em cada resposta avaliada (à esquerda) e análises de superfície de resposta no intervalo dos parâmetros (à direita).	1476
Figura 45	Ensaio cinético de adsorção fotocatalítica integrada SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃ (V = 1,0 L; 800 rpm; pH ₀ = 4,5; Foto-Fenton Solar; [AFCI] = 1,5 g.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 2,7 mg.L ⁻¹).	149
Figura 46	Ensaio de ciclos de adsorção fotocatalítica integrada utilizando SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃ (Foto-Fenton Solar; [AFCI] = 1,5 g.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 2,7 mg.L ⁻¹).	152
Figura 47	Eluentes dos ciclos de adsorção fotocatalítica integrada SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃ (4mL CaCl ₂ 0,5 M: 8% V ₀).	153
Figura 48	Comprimento médio das radículas (a) das partes aéreas (b) e regressão linear do índice de germinação (c) em relação as concentrações de contaminantes.	156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Concentração limite de segurança de alguns metais tóxicos e carga orgânica em água para consumo humano e legislação brasileira aplicada ao despejo de efluentes.	29
Tabela 2	Alternativas de tratamentos físico-químicos não-convencionais e convencionais para efluentes industriais.	31
Tabela 3	Principais estágios da degradação fotocatalítica empregando OMs.	35
Tabela 4	Trabalhos reportados empregando derivados de grafeno com Fe_xO_y no tratamento de poluentes em fase aquosa com respectivos métodos de preparação.	44
Tabela 5	Desenvolvimento de AFCIs para o tratamento de CEs em fase aquosa.	52
Tabela 6	Materiais investigados no desenvolvimento de AFCI nesse estudo.	56
Tabela 7	Trabalhos da literatura utilizando derivados de OG/ Fe_xO_y imobilizados em compósitos nos processos de tratamento de efluentes/água.	57
Tabela 8	Planejamento experimental 2^2 para avaliação da dose de AFCI e de agente oxidante no sistema integrado.	71
Tabela 9	Composição elementar superficial ($d=20 \text{ \AA}$) dos materiais de OG de acordo com espectroscopia fotoeletrônica de raios X.	84
Tabela 10	Capacidades de adsorção, pH final e teor de Fe lixiviado em ensaios de adsorção simples e ternário com Cu(II), Ni(II) e Pb(II).	94
Tabela 11	Capacidades de adsorção e percentuais de remoção de Azul de Metileno, Amarelo Tartrazina e Cristal Violeta em sistemas simples e ternário.	100
Tabela 12	Parâmetros cinéticos e de ajuste dos modelos cinéticos não-lineares as cinéticas experimentais de adsorção binária de Pb(II) e AM.	105
Tabela 13	Parâmetros de ajuste das isotermas a 30°C de adsorção binária de Pb(II) e AM.	110
Tabela 14	Parâmetros de eficiência da operação dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo com SGS e RSGS.	119

Tabela 15	Testes de integridade mecânica dos materiais produzidos.	133
Tabela 16	Características superficiais e porosidade do biocompósito SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃ .	139
Tabela 17	Planejamento experimental 2 ² das doses de AFCI (SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃) e agente oxidante (H ₂ O ₂) (t = 4 h; 250 rpm; pH ₀ = 4,5; Foto-Fenton Solar).	145
Tabela 18	Parâmetros cinéticos de ajuste dos modelos reacionais para a adsorção fotocatalítica integrada de AM e Pb(II) com SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃ .	150
Tabela 19	Parâmetros de ecotoxicidade com sementes de alface crespa verde.	155

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AFCI	Adsorvente Fotocatalítico Integrado
IPCA	Integrated Photocatalyst Adsorbent
OG	Óxido de Grafeno
UVC	Radiação Ultravioleta C
UV	Radiação Ultravioleta
US-EPA	do inglês, <i>United States - Environmental Protection Agency</i>
CE	Contaminante Emergente
AT	Amarelo Tartrazina
AM	Azul de Metileno
CV	Cristal Violeta
OMS	Organização Mundial da Saúde
APHA	do inglês, <i>American Public Health Association</i>
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/L)
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mg/L)
POAs	Processos Oxidativos Avançados
OMs	Óxidos de Metais
E _g	Energia de Band-Gap
HSAB	do inglês, <i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
OGR	Óxido de Grafeno Reduzido
Fe _x O _y	Óxido de Ferro genérico
MFe ₂ O ₄	Ferrita
Fe ₃ O ₄	Magnetita
α-Fe ₂ O ₃	Hematita
γ-Fe ₂ O ₃	Maghemita
ALG	Alginato
SGS	Partículas de alga do gênero <i>Sargassum</i>
RSGS	Partículas do resíduo da extração de alginato de alga <i>Sargassum</i>
COT	Carbono Orgânico Total (mg/L)
IQA	Índice de Qualidade da Água
LIMA	Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente
LEPA	Laboratório de Engenharia de Processos Ambientais

CEMUPEC	Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais
LRAC	Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração
IFGW	Laboratório de Física de Superfícies
LabFilm	Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos
•OH	Radicais hidroxila
•O ²⁻	Radicais superóxido
UVC/H ₂ O ₂	Fotoperoxidação
PPO	Pseudo-Primeira-Ordem
PSO	Pseudo-Segunda-Ordem
CP	Co-Precipitação assistida de ultrassom
IQ	Impregnação Química
CP ₃₀₀	Co-Precipitação assistida de ultrassom calcinada
IQ ₃₀₀	Impregnação Química calcinada
ANOVA	Análise de Variância
IG	Índices de Germinação
IC	Índices de Crescimento
CL ₅₀	Concentrações Letais para 50% dos organismos
DRX	Difração de Raios-X
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Energia Dispersiva de Raios-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X
TG/DTA	Análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial
AF-ASAP	Análise de Área Superficial e de Poros por Adsorção Física
IUPAC	do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	POLUIÇÃO AQUÁTICA	22
2.1.1	Contaminantes Emergentes	23
2.1.2	Cobre (II), Chumbo (II) e Níquel (II)	24
2.1.3	Amarelo Tartrazina, Cristal Violeta e Azul de Metileno	26
2.1.4	Padrão de emissão para efluentes industriais	28
2.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	29
2.2.1	Processos Oxidativos Avançados	34
2.2.2	Adsorção	37
2.3	MATERIAIS DE GRAFENO	38
2.3.1	Funcionalização de OG com Óxidos de Ferro (Fe_xO_y)	41
2.3.2	Imobilização de OG para adsorção	46
2.4	SISTEMAS INTEGRADOS: ADSORÇÃO FOTOCATALÍTICA	48
2.4.1	Adsorventes fotocatalíticos integrados	50
2.4.2	CrITÉrios para seleção de adsorventes em AFCIs	53
2.4.3	Metodologias de imobilização de OG/ Fe_xO_y em macros materiais	57
3	MÉTODOS	58
3.1	DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS	59
3.1.1	Síntese de OG	59
3.1.2	Decoração de magnetita (Fe_3O_4) em OG	60
3.1.3	Decoração de hematita (αFe_2O_3) em OG	60
3.1.4	Preparação de materiais derivados de algas marrons	61
3.1.5	Desenvolvimento de AFCI à base de nanocompósito de OG/ Fe_xO_y e derivado de macroalga marrom	62
3.2	ENSAIOS DE SELEÇÃO DOS MATERIAIS	63
3.2.1	Ensaio de afinidade para adsorção	64
3.2.2	Ensaio do potencial de fotodegradação	65
3.2.3	Ensaio de cinética de adsorção	66
3.2.4	Ensaio de equilíbrio de adsorção	66
3.2.5	Ensaio com efluentes para a dessorção	67
3.2.6	Ensaio de regeneração e ciclos de eficiência dos nanomateriais	68

3.2.7 Ensaio dinâmico de adsorção em colunas de leito fixo para os biomateriais	68
3.3 ENSAIOS DE EFICIÊNCIA DO AFCI.....	69
3.3.1 Testes de integridade mecânica e térmica do AFCI.....	69
3.3.2 Estudo do pH de adsorção do AFCI.....	69
3.3.3 Estudo da radiação de fotodegradação com AFCI	70
3.3.4 Planejamento experimental das doses de AFCI e H ₂ O ₂	70
3.3.5 Estudo cinético de adsorção-fotocatálise integrada	71
3.3.6 Ensaio de ciclos de adsorção-fotocatálise integrada.....	71
3.3.7 Ensaio de ecotoxicidade das amostras pré e pós tratamento.....	72
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DESENVOLVIDOS.....	72
3.4.1 Caracterização dos nanocompósitos de OG.....	73
3.4.2 Caracterização do AFCI desenvolvido	75
4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS	76
4.1 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO ELEMENTAR	77
4.2 ESTRUTURA CRISTALINA.....	79
4.3 GRUPOS FUNCIONAIS E ESTADOS DE OXIDAÇÃO	82
4.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS E TÉRMICAS	87
4.5 CONSIDERAÇÕES ACERCA DA SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS.....	91
5 INVESTIGAÇÃO DOS NANOMATERIAIS DE OG E PARTÍCULAS DE ALGA MARRON	93
5.1 ENSAIOS DE AFINIDADE PARA ADSORÇÃO DE METAIS	93
5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES	99
5.3 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO	103
5.4 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	107
5.5 AVALIAÇÃO DE ELUENTES PARA A DESSORÇÃO	111
5.6 ENSAIOS DE REGENERAÇÃO E CICLOS DO SISTEMA INTEGRADO	115
5.6.1 Reusabilidade dos nanomateriais derivados de OG no sistema integrado.....	115
5.6.2 Ensaio dinâmico e regeneração dos derivados de macroalgas marrons	118
5.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PÓS-PROCESSO	121
5.7.1 Investigação do mecanismo de adsorção de Pb(II).....	121
5.7.2 Investigação da integridade dos nanomateriais para fotocatalise.....	126
5.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS NA SELEÇÃO DOS MATERIAIS.....	130
6 DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE AFCI A PARTIR DE ALGAS SARGASSUM E OG/αFe₂O₃	132

6.1 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE MECÂNICA DAS PARTÍCULAS AFCI.....	133
6.2 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS PARTÍCULAS AFCI.....	134
6.3 CONSIDERAÇÕES ACERCA DA METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DE AFCI.....	136
6.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL AFCI SELECIONADO	137
7 AVALIAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE AFCI A PARTIR DE ALGAS SARGASSUM E OG/αFe₂O₃.....	142
7.1 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO	142
7.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA RADIAÇÃO NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO 144	
7.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AFCI E H ₂ O ₂	145
7.4 ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO-FOTOCATÁLISE INTEGRADA.....	149
7.5 ENSAIOS DE CICLOS DE ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE INTEGRADAS.....	151
7.6 AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE DO MATERIAL	154
8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	157
8.1 CONCLUSÕES	157
8.2 SUGESTÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	159
REFERÊNCIAS	160
APÊNDICE A - Diagramas de especiação metálica de soluções de Pb, Cu, e Ni a partir de sais de nitrato (Hydra/Medusa©)	172
APÊNDICE B – Calibração do Espectrofotômetro de UV-Visível.....	174
ANEXO A - Propriedades atômicas e físico-químicas dos íons metálicos	175

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, efluentes complexos contendo metais tóxicos e corantes orgânicos tem atraído atenção da comunidade da científica. Os metais são empregados em uma variedade de indústrias, como na galvanização e em revestimento metálicos, fertilizantes e pesticidas, atividade mineradora e fundição e são conhecidos pelo seu potencial de bioacumulação, biomagnificação e toxicidade aos animais e seres humanos causando desordens neurológicas e fisiológicas e reprodutivas (YADAV *et al.*, 2021). Os corantes orgânicos são um grupo de substâncias coloridas empregados nos processos de produção e processamento de papel, cosméticos, fármacos, alimentos e bebidas, plásticos e roupas devido as suas vantagens econômicas. Das principais características dessa classe de contaminantes destacam-se a alta estabilidade química, baixa biodegradabilidade e alto potencial tóxico, carcinogênico, mutagênico e teratogênico (GUSAIN *et al.*, 2019; LIU, 2021).

Os processos de coloração estão presentes em diversas indústrias químicas e normalmente o processamento é caracterizado pelo uso de grandes volumes de água, conseqüentemente, gerando grande volume de efluente. Cátions metálicos tóxicos são empregados em geral como mordentes eficientes para melhorar a estabilidade do tingimento nas indústrias têxteis e de curtume (HUANG *et al.*, 2021). Na indústria de tintas automotivas pode ser empregado para conferir o brilho metálico e em tintas residenciais, como agentes antibactericidas e antifúngicos (MOHTASHAMI; SHANG, 2019; SHOW *et al.*, 2020). Ao final dos processos, é gerado um efluente complexo altamente tóxico e resistente aos tratamentos convencionais de água, contendo elevadas concentrações de corantes e metais dissolvidos. Do ponto de vista ambiental, o tratamento com a finalidade não exclusiva de disposição adequada nos corpos hídricos é necessário, mas também com a vantagem de permitir o reuso de grandes volumes de água pela indústria representa um grande atrativo econômico e ambiental (DA SILVA *et al.*, 2016).

As pesquisas das últimas décadas têm concentrado esforços em viabilizar tecnologias avançadas para o tratamento desses efluentes complexos como a nanofiltração, coagulação/eletrocoagulação, flotação/eletroflotação, osmose reversa, biofiltração, adsorção e processos oxidativos avançados para o tratamento desses tipos de efluentes (CAROLIN *et al.*, 2017; MAMBA *et al.*, 2020). Devido à complexidade desses efluentes, pode-se facilmente concluir que uma única tecnologia de tratamento não é suficiente para restaurar a qualidade da água aos padrões necessários para o reuso e disposição (DA SILVA *et al.*, 2016; ELGARAHY *et al.*, 2021).

Visando superar as limitações de cada uma das técnicas, processos adsorptivos fotocatalíticos integrados vem sendo estabelecidos na literatura nas duas últimas décadas (SINGH *et al.*, 2019).

O desenvolvimento de materiais adsorventes compósitos com propriedades fotocatalíticas é uma alternativa promissora na remoção de poluição inorgânica e orgânica não-biodegradável, pois além de preservar as propriedades individuais dos componentes, tem potencial para melhorar a performance do tratamento, resolver limitações dos processos e diminuir os custos de operação (YAHYA *et al.*, 2018a). Na literatura, esses materiais têm sido chamados de adsorventes multifuncionais, ou no caso mais específico da integração da operação com fotocatalise, Adsorventes Fotocatalíticos Integrados (AFCIs) e vêm ganhando destaque no tratamento de água e efluentes (CHAI *et al.*, 2021; CHUA *et al.*, 2021).

Dentre os materiais com tecnologia promissora em sistemas integrados, destacam-se os derivados do grafeno, materiais carbonáceos bidimensionais com propriedades ímpares (EL-SHAFAI *et al.*, 2020; MUDUSU *et al.*, 2020). O Óxido de Grafeno (OG), produto da oxidação das camadas de grafeno, tem merecido atenção no tratamento de água e efluentes graças as suas propriedades mecânicas, fototérmicas, superficiais e semicondutoras (ABD-ELHAMID *et al.*, 2018; SINGHAL *et al.*, 2020), propriedades adsorptivas (PAHLEVANI; MOZDIANFARD; FALLAH, 2020; SHAKIR *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2017; ZIARATI SARAVANI *et al.*, 2019) e aplicação no melhoramento das propriedades fotocatalíticas de óxidos metálicos na fotocatalise heterogênea (EL-SHAFAI *et al.*, 2020). Quando decorado com óxidos de ferro, é conhecido na literatura como OG magnético, propriedade que facilita sua separação do meio aquoso. Ainda mais importante que facilitar sua separação, é a aplicação na reação de Fenton, oxidação de substâncias orgânicas pela geração de espécies reativas de oxigênio a partir da transição de Fe^{3+} para Fe^{2+} (GUSAIN *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2021; NASCIMENTO *et al.*, 2022).

Alguns resíduos de biomassas têm demonstrado aplicabilidade em processos adsorptivos pelo caráter de sustentabilidade e por agregar valor a um passivo ambiental, material que não teria nenhuma função especial e seriam descartados na natureza. Há algumas décadas, biomassas de macroalgas, especialmente as do tipo marrom, vêm sendo aplicadas em processos de adsorção de metais tóxicos graças a sua abundância, disponibilidade e composição química característica (MISHRA; CHENG; MAITI, 2021). Elas também encontram aplicação na produção de substâncias espessantes, como o alginato e ágar, biopolímeros de grande valia para as indústrias alimentícia e farmacêutica. O resíduo da extração de alginato de algas marrons tem baixa aplicabilidade, mas pesquisas recentes têm chamado atenção para o seu potencial

promissor na remoção de metais tóxicos com potencial para aplicação em sistemas contínuos em larga escala com a vantagem de diminuição do passivo ambiental (DE FREITAS; VIEIRA; DA SILVA, 2019; MOINO *et al.*, 2017; NASCIMENTO JÚNIOR; SILVA; VIEIRA, 2020).

Além da escassez de pesquisas investigando a remoção de contaminantes em sistemas multicomponente é possível perceber que tanto a adsorção quanto a fotocatalise são empregadas separadamente como alternativas de tratamento (GUSAIN *et al.*, 2019). O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um novo adsorvente fotocatalítico integrado empregando derivado de OG decorado com óxido de ferro e imobilizado em partículas de alga marrom do gênero *Sargassum* para o tratamento de efluentes ricos em metais tóxicos e contaminantes orgânicos coloridos. Para alcançar esse fim, foram definidos os objetivos específicos:

- Desenvolver e caracterizar derivados de OG decorados com óxidos de ferro quanto às propriedades estruturais, morfológicas, térmicas, ópticas e químicas;
- Avaliar a performance dos nanomateriais na remoção dos metais Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} e corantes Amarelo Tartrazina (AT), Cristal Violeta (CV) e Azul de Metileno (AM), em processos de adsorção e fotocatalise;
- Avaliar o desempenho do tratamento adsorptivo empregando derivados de algas marrons na remoção dos metais Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} e dos corantes AT, CV e AM;
- Selecionar um material derivado de OG e um material de macro-alga marrom a partir das eficiências de remoção, capacidades de adsorção e desempenho em ciclos para os contaminantes tratados;
- Desenvolver metodologias de preparação do biocompósito AFCI utilizando derivado de macroalga marrom e um nanomaterial derivado de OG;
- Caracterizar o biocompósito AFCI e selecionar o método de preparação;
- Avaliar o efeito dos parâmetros operacionais (pH, fonte de radiação, dosagem, concentração de oxidante, eluente) no tratamento integrado com AFCI;
- Avaliar a cinética e a eficiência em ciclos do AFCI na operação do sistema integrado;
- Avaliar a toxicidade das amostras pós-tratamento a partir de ensaios de fitotoxicidade aguda com sementes de alface.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo traz uma revisão bibliográfica de pesquisas existentes na literatura que lidam com técnicas avançadas de tratamento de efluentes, funcionalização de materiais de óxido de grafeno para operações de oxidação avançada e adsorção e integração de sistemas oxidativos avançados e adsorção. Conceitos fundamentais são abordados dentre os temas seguintes: contaminantes emergentes, metais tóxicos, corantes sintéticos, efluentes industriais e os padrões de emissão aplicáveis, tecnologias avançadas de tratamento de efluentes, compósitos de óxido de grafeno na fotocatalise heterogênea e em processos adsortivos, e desenvolvimento de AFCIs.

2.1 POLUIÇÃO AQUÁTICA

A escassez de água e a contaminação da água limpa foram identificadas como os principais desafios do século XXI, principalmente para os países em desenvolvimento (ANTONINI *et al.*, 2017). Embora algumas regiões sejam ricas em recursos hídricos, a qualidade das águas naturais vem caindo em áreas urbanizadas, consequência da atividade exploratória e produtiva do homem (EL NAJJAR *et al.*, 2019). O Brasil é o país com a maior disponibilidade de água doce no mundo, mesmo assim, o custo do fornecimento é muito alto e a questão é tratada como menos prioritária por parte do governo em diversas regiões. O caso dos países em desenvolvimento está muito relacionado à má gestão de resíduos sólidos e líquidos e à falta de infraestrutura para o tratamento e monitoramento da qualidade da água (DA SILVA *et al.*, 2016; NNOROM; EWUZIE; EZE, 2019).

Pode-se definir a poluição aquática como a entrada de componentes físicos, químicos e/ou biológicos que ocasionam uma situação adversa e prejudicial ao ecossistema dependente do recurso hídrico. Nas últimas décadas, os ecossistemas aquáticos têm sido expostos a poluentes perigosos orgânicos e inorgânicos à uma taxa alarmante. Corpos hídricos naturais podem ser inteiramente inutilizados para atividades humanas a depender dos níveis de contaminação infligidos (TOROK e DRANSFIELD, 2017).

Sabe-se que eventos naturais podem causar a contaminação como o intemperismo de rochas e solos, processos vulcânicos, atividade biológica, fontes geológicas, entre outros (NNOROM; EWUZIE; EZE, 2019). Porém, a constante liberação e deposição de substâncias nocivas pela ação antropogênica têm sido a maior responsável pelos impactos negativos na qualidade da água (EL NAJJAR *et al.*, 2019). O fenômeno se dá em decorrência do crescimento da população seguido pelo aumento das atividades industriais e agrícolas, o descarte descontrolado de substâncias perigosas e má gestão dos resíduos sólidos (CUI *et al.*, 2019). Em

áreas urbanas, a descarga de efluentes contaminados e esgoto doméstico não eficientemente tratado são causas frequentes de poluição das águas superficiais (PRICE; HEBERLING, 2018).

Com relação aos efluentes industriais, até os anos 1970 os objetivos do tratamento se resumiam ao material suspenso, conteúdo orgânico biodegradável e microrganismos patogênicos (desinfecção). Com o avanço da sensibilidade dos métodos analíticos, se tornou crescente uma preocupação com a melhoria das condições ambientais e os impactos na saúde humana relacionados à utilização e consumo de água contendo poluentes quimicamente estáveis presentes em baixas concentrações (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003; YADAV *et al.*, 2021a). A partir da década de 90, a comunidade científica e agências regulatórias iniciaram uma corrida visando a mitigação dos Contaminantes Emergentes (CEs), gerados em sua maioria, pelas atividades industrial e agrícola.

2.1.1 Contaminantes Emergentes

Em 1985, a Agência de Proteção Ambiental americana (US-EPA) lançou um manual de avaliação da qualidade da água em que descrevia uma série de substâncias reportadas em baixas concentrações em amostras de águas naturais, que apresentavam alto potencial de comprometimento da vida aquática até níveis tróficos elevados, como em peixes e crustáceos. Dentre os principais CEs orgânicos e inorgânicos reportados em águas doces estão os compostos medicamente ativos, pesticidas polares, metais tóxicos, corantes e pigmentos, aditivos de combustíveis, aditivos alimentícios e surfactantes (DAS *et al.*, 2020; YADAV *et al.*, 2021a). Outras classes de compostos orgânicos que têm demonstrado alta recalcitrância e resistência aos tratamentos convencionais são os retardantes de chama, compostos benzênicos e benzeno-clorados, compostos fenólicos, perfluoroquímicos, entre outros (FARRÉ, 2020; PRICE; HEBERLING, 2018; ROCHA *et al.*, 2018).

Antibióticos, analgésicos, antidepressivos, hormônios, anti-inflamatórios, esteroides, bloqueadores-beta, produtos de higiene pessoal entre outras substâncias são frequentemente encontrados em ambientes naturais devido ao despejo de efluentes e uso pela medicina humana e veterinária. (LIU, 2021; LIU *et al.*, 2018). Uma atenção maior é dada aos antibióticos, apontada como principal fator de desenvolvimento de bactérias super resistentes (FARRÉ, 2020). Na agricultura, o processo de irrigação e do ciclo das chuvas somado a utilização excessiva de pesticidas nos cultivos modernos são responsáveis por introduzir esses poluentes no solo e nos corpos hídricos superficiais e subterrâneos (OUYANG *et al.*, 2018). Os pesticidas são reconhecidos pela sua atividade adversa na fisiologia da microbiota aquática além da

capacidade bioacumulativa que magnifica seu efeito ao longo da cadeia alimentar (FARRÉ, 2020).

Metais tóxicos, popularizados anteriormente como metais pesados, representam uma grande ameaça à todas as formas de vida devido ao grande impacto ambiental causado por essa classe de contaminantes inorgânicos. Os cátions de metais de transição podem exibir alto potencial tóxico e carcinogênico quando ingeridos acima dos limites recomendáveis, que são dados em níveis traço, como o Cd (II), Pb (II), Hg (II), Ni (II) e As (II), causando efeitos adversos à saúde humana mesmo em concentrações muito baixas (XING *et al.*, 2019). Esses efeitos podem variar desde a irritação dérmica à danos aos diversos órgãos essenciais e perda da função muscular (CHAI *et al.*, 2021a). Em efluentes industriais eles podem se apresentar na ordem de g a mg/L. Em amostras de águas naturais, sua concentração varia na ordem de µg/L (CHAI *et al.*, 2021a). Outras problemáticas associadas são a bioacumulação e a biomagnificação: os metais podem se acumular em tecidos de organismos mais simples e serem transportados por toda cadeia alimentar até chegar ao nível trófico do homem (XU, 2018).

Os corantes sintéticos são substâncias orgânicas de alta massa molar presentes nas indústrias de tintas diversas, têxtil, alimentícia e farmacêutica, empregados para conferir uma coloração uniforme e duradoura aos produtos. Eles representam outro grupo de CEs que tem recebido grande atenção das tecnologias para tratamento de efluentes. Apesar da toxicidade aguda menos elevada em relação aos outros poluentes, os corantes podem exibir alta estabilidade em ambientes aquáticos, e além de alterar a coloração da água, inibem a absorção de luz, dissolução de oxigênio e a manutenção da vida aquática. Alguns deles são suspeitos de apresentarem propriedades genotóxicas em peixes e efeitos carcinogênicos e neurotóxicos em seres humanos nos casos de exposição prolongada (DO NASCIMENTO *et al.*, 2019; NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2018a).

2.1.2 Cobre (II), Chumbo (II) e Níquel (II)

Os metais de transição são aqueles que exibem propriedades catiônicas de transição entre os metais alcalinos e os semimetais, caracterizados por átomos com a camada d parcialmente ou completamente preenchida com elétrons. Esses elementos são classificados com ácidos de Lewis devido a sua capacidade de atuarem como receptores de pares de elétrons. De acordo com a teoria HSAB (do inglês, *Hard and Soft Acids and Bases*), os ácidos de Lewis são divididos em três grupos, de acordo com a sua preferência por ligantes ricos em elétrons: os receptores fortes, receptores intermediários e receptores fracos de elétrons (PEARSON, 1968a, 1968b). Pearson postulou que ligantes ácidos fortes são estabilizados por ligantes

básicos fortes e o mesmo para os ligantes fracos, variando do caráter iônico até o caráter covalente, respectivamente. Os cátions metálicos que apresentam propriedades intermediárias podem atuar com afinidade moderada entre os dois grupos (FÖRSTNER; WITTMANN, 1981). Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} são exemplos de receptores intermediários, apresentando grande afinidade por alguns grupos oxigenados, sulfonados, nitrogenados e halogênios de maior peso atômico.

O cobre é um metal de grande interesse para a indústria por apresentar grande abundância e a segunda maior capacidade de condução elétrica e térmica da tabela periódica, ganhando destaque na indústria de galvanização, elétrica e eletrônica, de transportes e baterias (DŁUGOSZ; BANACH, 2018; SCHIPPER *et al.*, 2018). A propriedade de integrar ligas metálicas facilmente tem ampliado as aplicações na indústria metalúrgica e de radiofármacos (CARON e SHARIF, 2017), além das propriedades bactericidas que vem sendo exploradas na desinfecção de ambientes e efluentes (DŁUGOSZ; BANACH, 2018). O íon Cu^{2+} tem papel fundamental em atividades enzimáticas do desenvolvimento de plantas e animais, incluindo os seres humanos. Quando em excesso, essas espécies podem se acumular em órgãos do corpo causando prejuízos à função visual e neural, como as doenças de Menkes, Wilson, Alzheimer e Parkinson (HU *et al.*, 2018; SAAD *et al.*, 2018; SUDHA RANI *et al.*, 2018).

A presença de chumbo tem sido frequentemente reportada em uma ampla variedade de efluentes cujos processos industriais empregam o material, como na produção de baterias, fertilizantes, couro, revestimentos metálicos, roupas, protetores de raios X, cerâmicas e soldas. Esse metal é reportado como altamente tóxico, além de exibir fortes propriedades de bioacumulação e não-biodegradabilidade, sendo uma ameaça para os ecossistemas aquáticos e por conseguinte, a saúde humana (CHENG *et al.*, 2021; KAMAL *et al.*, 2021; MANYANGADZE *et al.*, 2020). Os íons Pb^{2+} podem ser absorvidos por via respiratória, oral ou dérmica, e se acumular nos ossos, cérebro, rins e nos músculos. Os principais efeitos associados a contaminação por chumbo em seres humanos são o comprometimento das funções cerebrais, renais, reprodutivas e hepáticas, podendo levar até a morte em casos de exposição aguda ou crônica elevada (CHENG *et al.*, 2021; KAMAL *et al.*, 2021).

As propriedades exclusivas do níquel têm ampliado suas aplicações em baterias na indústria automotiva, dispensando o uso de cobalto. Sua reatividade, propriedade magnética e resistência térmica tem sido recentemente investigadas em nanopartículas para a catálise, dispositivos de gravação e memória, sensores e biosensores, cerâmicas bem como na medicina em tratamentos odontológicos, clínicos e diagnósticos e na produção de ligas para aplicações diversas (ELGARAHY *et al.*, 2021; NOGUEIRA *et al.*, 2020). Similarmente ao cobre, os íons Ni^{2+} apresentam uma dualidade entre essencialidade e toxicidade e essencialidade na biota

terrestre, sendo fundamental no metabolismo vegetal e em processos celulares de bactérias. Em excesso, pode se acumular nas sementes e folhas de plantas e entra na cadeia alimentar podendo trazer riscos à saúde humana e animal. Nos seres humanos e animais, uma série de efeitos adversos são ocasionados quando excesso de Ni é inalado ou ingerido como problemas respiratórios, hepáticos, renais, neurológicos, dérmicos, gastrointestinais e cardiovasculares. A exposição crônica é comprovadamente carcinogênica e inflamatória (KUMAR *et al.*, 2021).

Nos processos que envolvem a coloração de produtos, como nos segmentos têxtil, revestimentos metálicos e de tintas automotivas e mobiliárias, a presença de metais tóxicos associados a corantes e pigmentos nas formulações tem diversas funções, destacando-se como potenciais agentes de desinfecção e anti-incrustante, além de fixadores de pigmentos. Cobre, níquel, chumbo e outros metais tóxicos em combinação com corantes e pigmentos são apontados como os poluentes mais preocupantes para os ecossistemas aquáticos em função de sua toxicidade, persistência e disponibilidade em diversos artigos de revisão disponíveis na literatura (CHAIRUNGSRI *et al.*, 2022; ELGARAHY *et al.*, 2021; MISHRA; CHENG; MAITI, 2021).

2.1.3 Amarelo Tartrazina, Cristal Violeta e Azul de Metileno

Os corantes são moléculas orgânicas ionizáveis que contêm diferentes grupos cromóforos e auxocromos que absorvem a luz na região visível do espectro, apresentando assim uma cor característica quando em solução aquosa. Em geral, eles são muito solúveis em água e podem ser classificados de acordo com sua origem (natural ou sintética), a estrutura cromófora (azo, antraquinona, índigo, trifenilmetano, sulfurado e nitro) e sua forma de aplicação (Mordente, Vat, Direto, Azóico ou Disperso). Uma outra classificação muito importante é dada em função da carga das partículas, podendo ser catiônicos (Básicos), aniônicos (Ácidos, Reativos e Diretos) e não-iônicos ou dispersos (MISHRA; CHENG; MAITI, 2021; YADAV, 2021).

Essas substâncias são empregadas em uma ampla gama de indústrias produtivas como a indústria têxtil, alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, couro, papel, plástico, revestimentos e de tinturaria (ELGARAHY *et al.*, 2021; SABA; KJELLERUP; CHRISTY, 2021). As principais vantagens associadas são os processos de aplicação simples, baixo custo, ampla disponibilidade no mercado, relativa resistência térmica e química além de conferir uma cor uniforme aos produtos (CHAIRUNGSRI *et al.*, 2022; NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2018a). A utilização desses poluentes como contaminantes modelo para avaliar a eficiência das tecnologias de tratamento apresenta vantagens como a facilidade de detecção e quantificação.

O processamento dos corantes nos processos de coloração geralmente requer a utilização de grandes volumes de água, como consequência, gerando grandes volumes de efluentes coloridos. Quando introduzidas em águas superficiais, essas substâncias são responsáveis por diminuir a penetração de luz solar, afetando o processo de fotossíntese de plantas aquáticas, e a dissolução de oxigênio, afetando a respiração das mais diversas formas de vida aquática (CHAIRUNGSRI *et al.*, 2022; YADAV, 2021). O potencial tóxico, carcinogênico e teratogênico de muitos colorantes também já foi reportado, sendo muitas das formulações comerciais reguladas e até proibidas em países da União Europeia e América do Norte. Resistentes à biodegradação, esses compostos acarretam prejuízos à manutenção da vida aquática e causam disfunções renais, hepáticas, neurológicas e reprodutivas nos seres humanos (LIU, 2021).

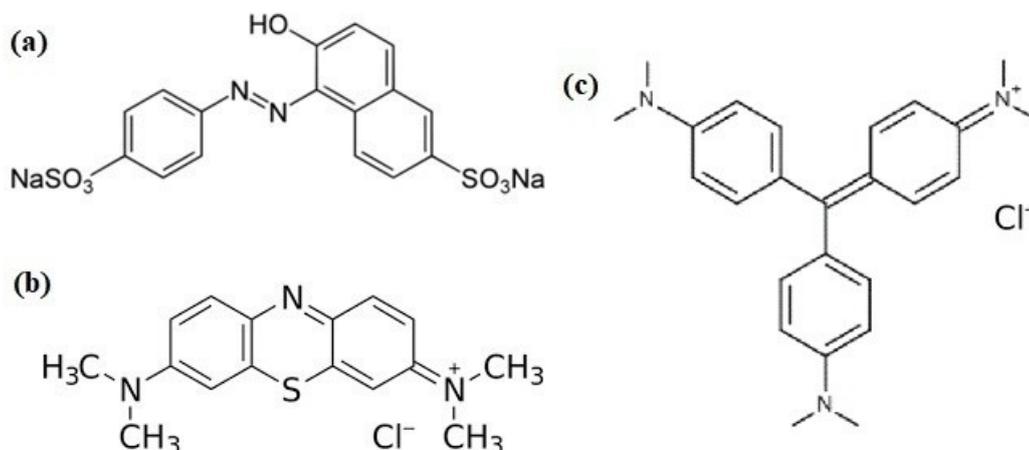
Amarelo Tartrazina (AT) ou amarelo ácido 23 (Índice de cor nº 19140) é um importante aditivo alimentar do grupo azo que apresenta estrutura aniônica ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$). Além da notória utilização em alimentos e bebidas, essa substância também beneficia as indústrias de cosméticos na produção de cápsulas coloridas e têxtil, conferindo intensa coloração mesmo a baixas concentrações (DONOSO *et al.*, 2021). No entanto, diversos estudos da última década têm evidenciado na substância AT, a toxicidade característica dos corantes azo em seres humanos. Dentre os efeitos adversos à saúde se destacam enxaquecas, asma, Lúpus, infertilidade e câncer da tireoide (ALI *et al.*, 2021).

O Azul de Metileno (AM) é um composto químico aromático heterocíclico ($C_{16}H_{18}N_3S$, índice de cor nº 52015) classificado como corante catiônico e apontado como causador de palpitações, vômitos, cianose, irritação gastrointestinal e necrose de tecidos a baixas concentrações. Exposições agudas elevadas, podem levar ao aumento da pressão sanguínea, distúrbios mentais e dores abdominais. Esse corante é amplamente utilizado na produção de tintas, medicamentos, papel, roupas e pesticidas, além de extensivamente explorado como corante-modelo na eficiência de processos de tratamento de efluentes (ELGARAHY *et al.*, 2021).

Cristal Violeta (CV) ou violenta genciana é um outro corante sintético catiônico ($C_{25}H_{30}N_3Cl$, índice de cor nº 42555) que apresenta efeitos adversos à saúde humana a depender da concentração e da forma de exposição. Destacam-se suas propriedades carcinogênicas e pode causar irritação gastrointestinal, dérmica e nos olhos. É largamente encontrado em produtos farmacêuticos e cosméticos, papéis e impressões e na indústria têxtil, além de ser utilizado em testes de identificação de bactérias (ELGARAHY *et al.*, 2021).

A Figura 1 mostra a estrutura molecular dos três corantes sintéticos citados.

Figura 1. Representação das moléculas de (a) AT, (b) AM e (c) CV.



Fonte: adaptado de Yadav *et al.* (2021).

2.1.4 Padrão de emissão para efluentes industriais

A água é utilizada de forma múltipla, valendo destacar os usos doméstico, urbano, industrial, agrícola, na pecuária, na geração de energia hidroelétrica e termoelétrica e como transporte ou receptor de resíduos líquidos e sólidos. De acordo com cada finalidade, parâmetros mínimos de qualidade serão exigidos para que as atividades não ofereçam riscos à saúde humana e ao meio ambiente (DE PAUL OBADE; MOORE, 2018). A rigorosidade das legislações e diretrizes da qualidade da água vem crescendo a fim de minimizar os efeitos adversos causados por propriedades indesejadas na água.

Existem diversos órgãos e agências internacionais e nacionais responsáveis pelas diretrizes que governam esses parâmetros. Dentre os órgãos internacionais, vale destacar a Organização Mundial da Saúde (OMS), a Associação Americana de Saúde Pública (APHA) e a US-EPA que discutem padrões internacionais a fim de assegurar a qualidade da água, principalmente a água potável (DE PAUL OBADE; MOORE, 2018).

No Brasil, o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) é a agência reguladora que estabelece os limites das propriedades físico-químicas, microbiológicas e do conteúdo de poluentes típicos na Resolução nº 357/2005 para cada finalidade da água (BRASIL, 2005). A Resolução nº 411 de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011) complementa a primeira no que diz respeito aos padrões de emissão dos efluentes industriais em corpos hídricos. São estabelecidas as condições de pH, temperatura, materiais sedimentáveis, teores de óleos e graxas e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) para o lançamento. Ainda são estabelecidos os limites máximos para íons inorgânicos como os cátions de metais tóxicos (ex. Ag, As, Cd, Cr, Hg, Ni

Pb) e alguns parâmetros para algumas poucas substâncias orgânicas reconhecidamente tóxicas como benzeno, tolueno e fenóis. A Tabela 1 exibe os limites toleráveis dos metais tóxicos e propriedades orgânicas de interesse.

Tabela 1. Concentração limite de segurança de alguns metais tóxicos e carga orgânica em água para consumo humano e legislação brasileira aplicada ao despejo de efluentes.

	Limite de segurança em água potável		Padrão de águas Classe I	Padrão de emissão de efluentes
	OMS, 2017 ^a	Ministério da Saúde ^b	CONAMA 357/2005 ^c	CONAMA 430/2011
Cor (UCV)	15	15	NP	NM
DBO ₅ (mg/L)	NM	NM	3,0	Remoção mínima: 60%
Cu (mg/L)	2	2,0	0,009	1,0
Fe (mg/L)	NP	0,3	0,3	15,0
Ni (mg/L)	0,07	0,07	0,025	2,0
Pb (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,5

^a*Guidelines for Drinking Water Quality*, 4^o Edição, Organização Mundial de Saúde 2017.

^bPortaria GM/Ministério da Saúde N^o 888, de 4 de maio de 2021

^cSeção II – art 14. Disposições relativas à Classe I - Águas doces para consumo e abastecimento humano com tratamento simplificado.

UCV = Unidade de cor verdadeira visível: olho humano detecta acima de 15 UCV em copo de vidro.

NM = não mencionado; NP = não proposto.

Fonte: o autor.

Apesar da exigência de órgãos legisladores, estratégias de remediação e controle da poluição representam uma problemática de grande complexidade em função da não-biodegradabilidade dos poluentes modernos (DE PAUL OBADE; MOORE, 2018).

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Os poluentes são removidos das águas através de uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos, incluindo a separação mecânica de sedimentos, a reação de produtos químicos e a degradação de poluentes via química ou pela ação de microrganismos (SABIA *et al.*, 2018; TARA *et al.*, 2020a). As estações de tratamento de água em países em desenvolvimento utilizam tecnologias voltadas principalmente para remoção de macromoléculas poluentes biogênicos, sendo pouco eficientes na destruição dos CEs persistentes e remoção metais tóxicos em baixas concentrações. Esses contaminantes, podem migrar facilmente para a água potável e acarretar sérios problemas de saúde (SZYMAŃSKA *et al.*, 2019).

Atualmente, existem sistemas de tratamento que têm grande capacidade de purificação da água. Para águas de abastecimento e de consumo, os tratamentos mínimos são a coagulação, floculação, sedimentação, filtração e cloração (NEMEROW *et al.*, 2009). O caso dos efluentes é mais complexo, pois estes apresentam contaminantes tóxicos em concentrações muito maiores que as encontradas em águas naturais e que podem, além de ameaçar a biota aquática do ambiente, causar um impacto negativo nas estações captadoras de água (TARA *et al.*, 2020a).

O efluente industrial é gerado principalmente da limpeza dos equipamentos, do derramamento de produtos e da lixiviação de materiais no processamento. Eles tendem a ser quimicamente diversos e com baixa biodegradabilidade e, portanto, recalcitrantes aos tratamentos biológicos. Essas características são intensificadas de acordo com a tipologia industrial e a qualidade das matérias-primas (SHOW *et al.*, 2020). Algumas instalações dispõem de sistemas de pré-tratamento para garantir que o efluente satisfaça os padrões de emissão para despejo nos esgotos públicos e posterior tratamento em uma planta centralizada. Outros efluentes são simplesmente destruídos por métodos como a incineração, que não representam alternativas sustentáveis para o manejo dos resíduos.

Dito isso, é essencial que os efluentes industriais sejam tratados adequadamente antes da emissão em corpos hídricos tanto pelo aspecto legal quanto pelas questões de saúde pública e preservação do meio ambiente. A Tabela 2 traz uma breve revisão das vantagens e desvantagens associadas aos principais métodos físico-químicos empregados no tratamento de efluentes bem como os tipos de contaminantes cuja eficiência é conhecida.

Tabela 2.2. Alternativas de tratamentos físico-químicos não-convencionais e convencionais para efluentes industriais.

Processo	Vantagens	Desvantagens	Eficiente frente a
Floculação/Coagulação	<ul style="list-style-type: none"> • Operação simples; • Baixo custo de investimento; • Capacidade de desinfecção. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ineficiente com concentrações de poluentes muito diluídas; • Alto consumo de substâncias químicas; • Grande volume de lodo gerado. 	<ul style="list-style-type: none"> • Partículas coloidais; • Sólidos suspensos; • DQO
Precipitação Química	<ul style="list-style-type: none"> • Operação simples; • Bom custo benefício; • Alto potencial de remoção de DQO. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ineficiente em baixas concentrações de metais; • Requer oxidação prévia se os metais estiverem complexados; • Grande volume de lodo gerado. 	<ul style="list-style-type: none"> • Íons precipitáveis; • Fluoretos; • Metais tóxicos em altas concentrações (mg/L).
Métodos Eletroquímicos	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiência; • Alta seletividade; • Baixo uso de substâncias químicas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo de implantação; • Alto custo de operação. 	<ul style="list-style-type: none"> • Metais tóxicos.
Extração com solventes	<ul style="list-style-type: none"> • Eficiente para o reuso da água; • Custo de operação relativamente baixo; • Eficiente para grandes volumes de água com poluentes concentrados; • Fácil controle e monitoramento. 	<ul style="list-style-type: none"> • Gera um resíduo secundário; • Alto custo de implantação; • Contaminação dos fluxos de água; • Uso de solventes orgânicos aumenta a toxicidade do sistema. 	<ul style="list-style-type: none"> • Substâncias orgânicas solúveis em ampla faixa de concentrações.
Ozonização	<ul style="list-style-type: none"> • Não gera trihalometanos); • Efetivo na destruição de vírus; • Operação rápida; • Sem custos de transporte. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo operacional; • Tecnologia complexa; • Reagente irritante, corrosivo e tóxico. 	<ul style="list-style-type: none"> • Compostos orgânicos recalcitrantes; • Microorganismos.

<p>Filtração com membranas/Osmose Reversa</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Separação não destrutiva; • Alta pureza na recuperação; • Sem utilização de substâncias químicas. • Requer pouco espaço e operação simples; • Processo rápido e eficiente; <p>Baixa geração de resíduo sólido.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo energético; • Alto custo de operação e manutenção. • Volume de tratamento e fluxo de operação limitado; <p>Incrustação frequente do material.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Sais aquosos; • Íons e metais tóxicos; • Açúcares; • Ampla gama de substâncias a depender das membranas.
<p>Processos Oxidativos Avançados</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Mineralização (alta eficiência de degradação); • Pouca manutenção. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo energético; • Sensível à óleos e graxas; • Pode gerar compostos mais tóxicos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Compostos orgânicos recalcitrantes; • Microorganismos.
<p>Adsorção</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Operação simples; • Rápido e eficiente a poluentes em baixas concentrações; • Ampla gama de contaminantes alvo; • Ampla variedade de produtos comerciais. 	<ul style="list-style-type: none"> • Métodos não seletivos; • Custo dos materiais relativamente alto; • Regeneração normalmente é onerosa e pode resultar na perda de eficiência. 	<ul style="list-style-type: none"> • Íons orgânicos e inorgânicos; • Compostos orgânicos polares.
<p>Troca iônica</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Processo não destrutivo; • Resinas regeneráveis; • Rápido e eficiente a poluentes em baixas concentrações; • Resinas podem ser seletivas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer pré-tratamento para remoção da matéria orgânica que incrusta nas partículas; • Sensível ao pH do efluente; • Requer grande quantidade de material para tratar grandes volumes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alguns cátions metálicos em baixas concentrações; • Ânions inorgânicos pequenos;

DQO = Demanda Química de Oxigênio

Fontes: Carolin *et al.* (2017); Chai *et al.* (2020a; 2021); Rajasulochana e Preethy (2016).

A partir de um breve exame da Tabela 2.2 é possível concluir que todas as técnicas apresentam suas conveniências e inconveniências e podem ser adequadas quando se conhecem as características do efluente, o volume de produção e o custo-benefício de implantação e operação. Do ponto de vista ambiental e econômico, a ideia de reuso da água tratada no processo é uma alternativa muito atrativa para as empresas, já que em muitos casos, grandes volumes de água são empregados nos processos. Mas o reuso esbarra na persistência dos CEs em fase aquosa, mesmo após tratamentos simplificados. É seguro assumir que uma única técnica de tratamento não é suficiente nem para atingir os padrões legais de despejo, nem para permitir o reuso da água nas instalações (DA SILVA *et al.*, 2016; YASEEN *et al.*, 2021), fazendo-se necessário a integração de duas ou mais técnicas de tratamento, convencionais ou avançadas.

Tratamentos primários podem ser aplicados para viabilizar o tratamento biológico. Atualmente, a combinação de tratamentos químicos e biológicos é capaz de remover a DBO, DQO e SST a padrões mínimos legais em instalações com um tanque de equalização, tanque de sedimentação primário, tanque de neutralização de pH, tanque de aeração, tanque de decantação secundários e tanques de retenção. O tratamento pode ser complexo e envolver várias etapas de difícil operação e manutenção, além de que as concentrações de metais tóxicos como Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn, e Fe já foram reportadas inalteradas no efluente tratado. Progresso tem sido alcançado na redução da alta concentração de metais e microrganismos remanescentes no tratamento com a microfiltração. Apesar de eficientes, os processos de filtração são caracteristicamente onerosos devido ao custo energético de operação e a manutenção dos filtros e membranas (DOBLE e KUMAR, 2005; KRITHIKA; PHILIP, 2016)

Os processos biológicos utilizam culturas biológicas diversas puras ou associadas para a remoção dos poluentes e detém de forma geral, o melhor custo-benefício entre os processos de tratamento. No entanto, sua aplicação aos efluentes industriais é bastante limitada pois os poluentes podem exibir toxicidade aos microrganismos. Alguns trabalhos da literatura têm proposto a utilização de tratamentos biológicos associados a etapas prévias de tratamentos físico-químicos. Apesar disso, esses métodos continuam sendo relativamente lentos e requerem uma operação complexa e manutenção das condições ambientais, além de serem ineficientes frente à efluentes com baixa biodegradabilidade (CHAI *et al.*, 2020, 2021; RAJASULOCHANA; PREETHY, 2016).

A eficiência de técnicas avançadas no tratamento de corantes sintéticos e pigmentos das indústrias de tintas, têxtil e alimentícia tem sido investigada em diversos

estudos e os trabalhos de revisão da literatura já encontram dificuldade para catalogar tamanha quantidade de dados. Por outro lado, os estudos tratando de efluentes reais ainda são muito limitados a algumas poucas técnicas como a adsorção, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), coagulação/eletrocoagulação e métodos eletroquímicos (DA SILVA *et al.*, 2016; KRITHIKA; PHILIP, 2016; YASEEN *et al.*, 2021).

2.2.1 Processos Oxidativos Avançados

Dentre os vários métodos de tratamento descritos na Tabela 2.2, aquele mais eficiente em termos de destruição dos micropoluentes orgânicos recalcitrantes são os POAs. Esses processos foram sugeridos para o tratamento de água pela primeira vez em 1980 e compreendem um conjunto de técnicas de geração de radicais oxidantes extremamente reativos como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), e superóxido ($\bullet\text{O}^{2-}$) capazes de converter moléculas orgânicas em H_2O , CO_2 e minerais inorgânicos em sua totalidade, processo conhecido como mineralização. Dentre os diversos sistemas de oxidação avançada, a fotocatalise heterogênea é o que tem despertado o maior interesse dos cientistas devido ao seu potencial econômico promissor, versatilidade e simplicidade de aplicação, alta eficiência em relação a uma variedade de CEs e ausência de poluentes secundários (DENG *et al.*, 2021; FAKHRI *et al.*, 2020; FAREED *et al.*, 2021; ZIARATI SARAVANI *et al.*, 2019).

A tecnologia de oxidação avançada fotocatalítica emprega semicondutores capazes de promover a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução quando irradiados por uma fonte de energia luminosa. Os mecanismos de degradação fotocatalítica são dependentes exclusivamente da absorção de luz (ZHANG *et al.*, 2020; ZIARATI SARAVANI *et al.*, 2019). Exemplos de semicondutores são os Óxidos de Metais (OMs), com destaque para o dióxido de titânio (TiO_2) que vem sendo extensamente empregado na fotocatalise devido às suas propriedades de atoxicidade, baixo custo relativo, estabilidade química e alta atividade fotocatalítica. O TiO_2 apresenta um *band gap* (E_g) relativamente amplo ($E_g = 3.2$ eV, anatase) capaz de ser excitado somente pela radiação Ultravioleta (UV) (CHAIRUNGSRI *et al.*, 2022; NGUYEN; JUANG, 2019). O esquema de reações genéricas do processo oxidativo com semicondutores é representado nas Equações 1-7 (Tabela 3).

Tabela 3. Principais estágios da degradação fotocatalítica empregando OMs.

Reação	Etapa	Equação
$OM + hv \rightarrow e_{BC}^- + h_{BV}^+$	Foto-excitação do OM	1
$OH_{ads}^- + h^+ \rightarrow \bullet OH$	Oxidação de OH^-	2
$O_{2ads} + e_{BC}^- \rightarrow \bullet O_2^-$	Redução de O_2	3
$RH + \bullet OH \rightarrow \bullet R + H_2O$	Oxidação da matéria orgânica por radicais oxidantes	4
$RH + h^+ \rightarrow \bullet R^+$	Oxidação da matéria por lacuna	5
$\bullet R \rightarrow subprodutos + e^-$	Degradação da matéria orgânica	6
$e_{BC}^- + h_{BV}^+ \rightarrow regeneração + calor$	Regeneração de OM	7

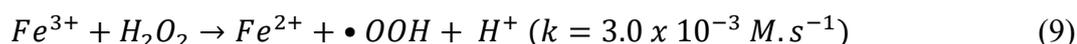
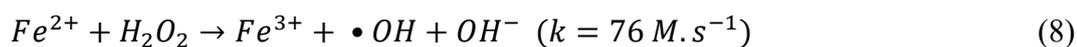
OM = oxido de metal M; $h\nu$ = fóton; ads = adsorvido na superfície do semicondutor; BC = banda de condução; BV = banda de valência; RH = molécula orgânica genérica;

Fontes: Guo *et al.* (2017); Jiang *et al.* (2021); Yadav (2021).

Os POAs ainda representam tratamentos onerosos devido ao alto custo energético e de operação, o que até o presente momento, limita o emprego dos sistemas no tratamento em larga escala. Outras problemáticas a serem superadas na fotocatallise heterogênea são o pequeno aproveitamento da radiação visível ou natural, as baixas taxas de mineralização e as limitaoes de transferência de massa (DENG *et al.*, 2021; NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2018; NGUYEN e HUANG, 2019). Processos alternativos utilizando radiação solar natural e promovendo modificaoes na estrutura dos fotocatalisadores tem demonstrado resultados promissores; na redução dos custos energéticos e de separação, e melhorando a eficiência fotocatalítica de OMs (NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2018a).

2.2.1.1 Processo Fenton

Um dos sistemas oxidativos avançados mais estudados é baseado na reação de Fenton, que consiste na geração de radicais hidroxila e peroxila a partir da transição de baixa energia de Fe^{2+} para Fe^{3+} , como descrito nas Equaoes 8 e 9.



Nos sistemas Fenton, Fe(II) e Fe(III) podem ser ativados por agentes sequestradores de elétrons como H_2O_2 , O_3 , O_2 e Cl_2 , levando à formação dos radicais reativos de oxigênio (JIANG *et al.*, 2021). O processo homogêneo tradicional foi extensivamente estudado devido às suas vantagens únicas como a alta eficiência em

mineralização e simples operação, além de uma vasta aplicabilidade. Outra vantagem associada aos processos homogêneos é o custo dos materiais, sendo relativamente baixo quando empregado cloretos ou sulfatos de ferro como fontes de ferro e peróxido de hidrogênio para realizar a decomposição catalítica (FAREED *et al.*, 2021; GUO *et al.*, 2013). Como desvantagens, o processo é caracteristicamente marcado pela taxa lenta de regeneração de Fe^{2+} (Equação 9) e a forte dependência da reação com o meio ácido (pH normalmente abaixo de 3) a fim de evitar a hidrólise dos íons férrico e ferroso. Além disso, outra limitação que torna o processo não econômico é a separação do catalisador (FENG *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2013).

Para superar esses aspectos negativos, pesquisas vêm empregando reagentes de ferro no que é conhecido hoje como processo heterogêneo Fenton, o que além de facilitar a separação dos materiais, permite a operação do processo em pH neutro. Normalmente são empregados minerais, partículas revestidas com ferro ou suportes imobilizados com compostos de ferro (GUO *et al.*, 2013; LÓPEZ-VINENT *et al.*, 2022). Outra importante utilização dos catalisadores de ferro é no processo foto-Fenton, quando a reação de geração dos radicais oxidantes é catalisada na presença de luz (Equação 10). A vantagem econômica desse processo é a que a radiação pode ser utilizada para induzir a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} e a reciclagem de Fe^{2+} , acelerando as taxas de geração de radicais e da reação global (FENG *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2021). A introdução da radiação luminosa no processo tem alcançado percentuais de remoção acima de 90% para uma ampla variedade de substâncias orgânicas coloridas (LIU, 2021).



No processo Fenton, a radiação UV é a mais comumente empregada devido ao seu alto poder energético que corresponde aos níveis de energia requeridos pelo processo. Modificações nos fotocatalisadores como a funcionalização com compostos de metais de transição vem sendo investigadas a fim de reduzir o E_g dos materiais e permitir a utilização de luz solar natural e visível, o que pode representar uma grande redução dos custos e aumento da eficiência do tratamento (FAREED *et al.*, 2021; LIU, 2021). Dessa forma, o desenvolvimento de novos materiais de ferro desempenha um papel fundamental na aplicação de POAs em larga escala para o tratamento de efluentes (LÓPEZ-VINENT *et al.*, 2022).

2.2.2 Adsorção

A adsorção tem sido extensivamente estudada no tratamento de efluentes devido ao seu potencial de tratar poluentes orgânicos solúveis e insolúveis, além de remover poluentes inorgânicos mesmo em concentrações muito diluídas (S; VISHWAKARMA, 2021). Essa operação consiste em 3 etapas principais de transporte, onde o contaminante em fase fluida é conduzido até a superfície do adsorvente, posteriormente através do filme externo formado entre a partícula e o fluido e por fim, dentro da partícula e seus poros. O processo é bastante complexo e pode ser conduzido por diversas forças motrizes, como a atração eletrostática, quando partículas carregadas tendem a serem atraídas por cargas opostas na superfície do material (CHAI *et al.*, 2021; RUTHVEEN, 1984). Outros mecanismos de adsorção podem incluir troca iônica, complexação superficial, coordenação com elétrons π , precipitação e interações químicas como ligações de hidrogênio e covalentes (CHENG *et al.*, 2021; HUANG *et al.*, 2021; XU, 2018).

A operação em geral é simples, eficiente e diversos materiais têm sido aplicados nos estudos investigativos. Dentre os convencionais, pode-se citar o carvão ativado e as zeólitas (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014), em contraste com materiais menos convencionais como partículas derivadas de biomassas, resíduos agroindustriais e nanopartículas de OMs (MA *et al.*, 2018; S; VISHWAKARMA, 2021). As propriedades desejadas nos adsorventes são a alta área superficial, estabilidade química, térmica e mecânica e diferentes sítios ativos distribuídos homogeneamente (HUANG *et al.*, 2018; PIRSALAMI *et al.*, 2021). A reversibilidade do processo também é desejada, podendo o adsorvente ser regenerado para uso posterior e os poluentes recuperados de forma concentrada para posterior tratamento ou beneficiamento ao final de uma etapa de dessorção (NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2021; PIRSALAMI *et al.*, 2021).

Os estudos em batelada compreendem a otimização dos parâmetros operacionais que influenciam no processo, como o pH, a dose de adsorvente, a concentração inicial de poluentes e o grau de agitação. O equilíbrio de adsorção é mais comumente investigado variando-se a concentração inicial de poluentes a fim de se traçar as isotermas de adsorção, relação da concentração de equilíbrio em função da concentração inicial. Modelos fenomenológicos de isotermas indicam características da relação entre adsorvente e adsorvato. Quando a temperatura é variada entre esses ensaios, é possível ainda estimar parâmetros termodinâmicos do processo. A relação de concentração na fase

fluida com o tempo fornece as curvas cinéticas da operação e a modelagem dessas curvas podem indicar qual das etapas descritas previamente limita o processo.

As questões críticas relacionadas à aplicação em larga escala do tratamento adsorptivo estão relacionadas à performance e o custo dos adsorventes, que tem motivado os cientistas a proporem materiais funcionalizados com características agregadoras ao processo e melhor custo-benefício (BASU *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2018). Resíduos têm sido cada vez mais aplicados como adsorventes buscando a valorização de produtos com baixa/nenhuma aplicabilidade para uma operação mais sustentável. Resíduos domésticos, agrícolas e industriais de origem vegetal, animal e marinha são exemplos que vêm expandindo o campo da bioadsorção (S; VISHWAKARMA, 2021).

A bioadsorção consiste no emprego de biomassa morta para transferência dos poluentes da fase aquosa. Essa alternativa desponta como uma tecnologia verde emergente com bom custo-benefício e eficiência. Dentre as possibilidades, as biomassas de plantas, algas, bactérias e fungos são as mais exploradas, com destaque para as duas primeiras pela possibilidade de serem utilizadas como macro partículas e serem extremamente abundantes regionalmente (ELGARAHY *et al.*, 2021).

Resíduos agrícolas derivados de plantas são ricos em biopolímeros como celulose, lignina e hemiceluloses, que apresentam uma ampla variedade de grupos oxigenados como hidroxilas e carboxilas, importantes sítios ativos em processos de bioadsorção (MISHRA; CHENG; MAITI, 2021). De forma similar, macroalgas marinhas do grupo das algas marrons (*Phaeophytas*) tem sido explorada há décadas devido à presença de alginato (rico em grupos oxigenados) e polissacarídeos sulfatados (HE e CHEN, 2014; BARQUILHA *et al.*, 2017).

2.3 MATERIAIS DE GRAFENO

Atualmente, nanomateriais têm ganhado destaque no tratamento de água e efluentes devido às suas características particulares como alta relação área superficial/volume e superfície química multifuncional, podendo serem aplicados a uma ampla variedade de poluentes em diversas operações e facilmente funcionalizados a fim de melhorar suas propriedades, eficiência do processo e separação do material (MANYANGADZE *et al.*, 2020). Em 2004, os físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov obtiveram pela primeira vez o grafite na forma de uma única camada atômica pela exfoliação com fita Scotch®. Desde então, esse material, nomeado Grafeno tem atraído o interesse da comunidade científica devido as suas propriedades físicas,

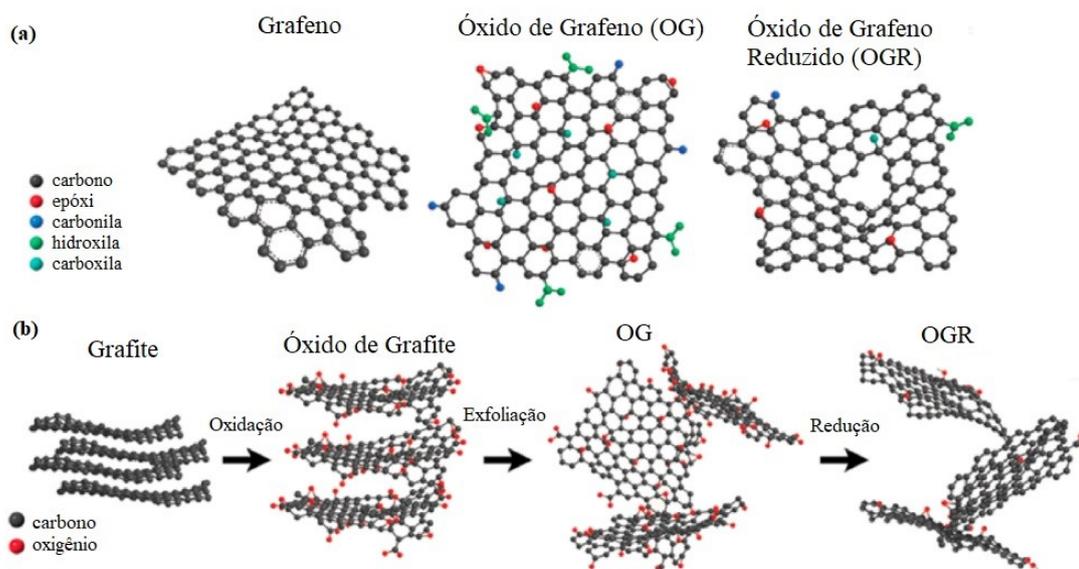
químicas, mecânicas e ópticas únicas, sendo referenciado por muitos membros da comunidade científica como o material do século (BULLOCK; BUSSY, 2019).

O grafeno é um material carbonáceo bidimensional composto exclusivamente por carbonos em hibridização sp^2 que apresenta alta condutividade elétrica (6000 S/cm) e térmica (5000 W/mK), excelente estabilidade química, alta resistência mecânica (1 TPa) e flexibilidade, elevada área superficial (2630 m^2/g) além de ser opticamente transparente em ampla faixa espectral (>97,0 %) (MAMBA *et al.*, 2020; MUDUSU *et al.*, 2020; YAHYA *et al.*, 2018). Suas aplicações, quase 20 anos após a sua descoberta, se estendem a praticamente todos os ramos da engenharia e da ciência (GHAVAMI *et al.*, 2014). A exfoliação mecânica, a exfoliação química, a síntese química e a deposição química em fase vapor são os métodos mais utilizados na sua obtenção. Outros métodos restritos a aplicações mais específicas incluem a pirólise, métodos assistidos por ultrassom, exfoliação eletroquímica e descompactação de nano tubos (OLABI, 2021).

Tanto o grafeno como seus derivados tem recebido espaço em uma ampla gama de aplicações como sensores, fotodetectores, dispositivos de armazenamento de energia, nas telecomunicações e internet, superfícies super hidrofóbicas, na produção polímeros condutores para telas flexíveis e na biomedicina para produção de próteses flexíveis e leves, agentes microbianos e anticoagulantes (LI *et al.*, 2020; MUDUSU *et al.*, 2020; SHENDE; PATHAN, 2021). Por ser extremamente apolar, o grafeno exibe alta hidrofobicidade e dificuldade de dispersão em sistemas aquosos, mas a funcionalização química permite sua utilização nos estados sólido e líquido, alargando o leque de possibilidades de sua utilização (BULLOCK; BUSSY, 2019; MAMBA *et al.*, 2020).

O OG é o produto da oxidação do grafeno e apresenta uma variedade de grupos oxigenados, em sua maioria, hidroxilas e epóxi no plano basal e outros grupos nas bordas de estrutura bidimensional como carboxilas, carbonilas, fenóis, lactonas e quinonas, que permitem a interação do material com uma variedade de outras moléculas (GUO *et al.*, 2013; SHARIF; KHORASANI; SHEMIRANI, 2018; YAHYA *et al.*, 2018). Outro derivado de grafeno com ampla aplicação e propriedades diversas é o Óxido de Grafeno Reduzido (OGR), quando grande parte dos grupos oxigenados do OG são removidos a partir da redução térmica ou química criando os “defeitos de oxigênio” no esqueleto sp^2 do grafeno (CHAI *et al.*, 2021; NGUYEN; JUANG, 2019). A estrutura desses materiais é mostrada na Figura 2.

Figura 2. Estruturas bidimensionais de grafeno, OG e OGR (a) e rotas de preparação (b).



Fonte: Traduzido e adaptado de Chai *et al.* (2021).

Como pode ser visto na Figura 2, o OG é facilmente obtido a partir da oxidação do grafite seguido de uma etapa de exfoliação. Na oxidação, ácido sulfúrico concentrado é normalmente empregado como solvente para o grafite, sendo o método de Hummers o mais popularmente empregado utilizando NaNO_3 e KMnO_4 como agentes oxidantes (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Embora eficiente e seguro (quando controlada a temperatura) e aplicável em larga escala, as principais desvantagens desse método são o alto custo com substâncias químicas, a geração de resíduos tóxicos, a presença de impurezas e o longo tempo reacional (LARRAZA *et al.*, 2020). Na exfoliação, normalmente assistida por ultrassom, forças de cisalhamento são empregadas para quebrar as interações entre as camadas de grafite, podendo obter materiais com 1 até 10 camadas de OG empilhadas (ARAUJO *et al.*, 2018).

Chai e colaboradores (2021) chamam atenção para a necessidade de desenvolver metodologias economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis. De Assis Filho *et al.* (2020) desenvolveram uma metodologia de oxidação de barras de grafite por rota eletroquímica, sem o uso de reagentes tóxicos, e o material foi capaz de alcançar 99% de remoção de AM. Queiroz, Prediger e Vieira (2022) compararam a remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por derivados de OG sintetizados convencionalmente e sustentavelmente. As autoras destacaram o potencial promissor dos materiais sintetizados de forma verde e as maiores eficiências nos processos.

No tratamento de efluentes, o OG tem se apresentado como uma opção mais interessante se comparado ao grafeno em função das suas propriedades hidrofílicas, sendo mais facilmente disperso em matrizes aquosas, alta densidade eletronegativa, além de ser mais facilmente funcionalizado quimicamente e mais compatível com uma gama de substâncias como metais, biopolímeros, fármacos e nanopartículas inorgânicas. Essas características abriram espaço para a popularização de OG nos processos adsorptivos e na fotocatalise (ABD-ELHAMID *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2013; TAO *et al.*, 2020). Outra característica relevante é a bioatividade de OG, que amplia o seu campo de aplicação na desinfecção de águas e na medicina. A sua incorporação em biomateriais diversos com a finalidade antimicrobiana vem sendo largamente explorada na literatura (OLATE-MOYA *et al.*, 2020).

Para processos adsorptivos, o OG oferece as vantagens de ampla área superficial e afinidade com aceptores fortes de elétrons. Para a fotocatalise, auxilia na degradação de poluentes em função da extraordinária condutividade eletrônica e capacidade de captura e transporte de elétrons fundamentais nos mecanismos de oxidação avançada, além de oferecer grande área superficial (GHAVAMI *et al.*, 2014). A modificação de OG com OMs tem apresentado resultados atrativos no aumento da atividade catalítica dessas substâncias, na capacidade de adsorção e seletividade frente a CEs e na redução dos custos de separação do material do meio aquoso após o tratamento.

2.3.1 Funcionalização de OG com Óxidos de Ferro (Fe_xO_y)

Como mencionado anteriormente, as propriedades do OG o tornaram um candidato promissor ao tratamento adsorptivo de uma variedade de poluentes. Embora nanomateriais de OG exibam uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio e propriedades fotocatalíticas quando irradiados, sua aplicação na fotocatalise oxidativa sem modificações na estrutura não desponta como tão interessante, devido ao valor relativamente alto de $E_g \approx 4,3$ eV (AZIM *et al.*, 2018). Por outro lado, a presença de OG em compósitos tem demonstrado não só diminuir a energia para fotogeração do par e^-/h^+ , mas também a taxa de recombinação das cargas (ASHRAF; YANG; FAKHRI, 2020; YAHYA *et al.*, 2018).

Óxidos de metais apresentam diversas vantagens em processos de adsorção e catalise oxidativa para a remoção de poluentes como fácil preparação, baixo custo de obtenção e propriedades atrativas para os processos. Na fotocatalise, destaca-se o uso de TiO_2 e ZnO , muito eficientes em mineralizar diversos poluentes orgânicos. Esses

semicondutores exibem a limitação relacionada ao seu amplo E_g ($\geq 3,0$ eV), que requer energias de ativação na região do UV. Outra desvantagem do processo é a baixa área superficial e capacidade adsorptiva desses materiais frente aos poluentes orgânicos emergentes e metais tóxicos. As taxas de adsorção vêm sendo melhoradas ao se empregar nanopartículas dos OMs em materiais adsorventes (CHAI *et al.*, 2021).

Dentre os OMs, óxidos de ferro despontam como os mais promissores na adsorção e reações do tipo Fenton, devido à sua baixa toxicidade, abundância e facilidade de preparação (CHAI *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2019). As Ferritas (MFe_2O_3), por exemplo, exibem um band-gap consideravelmente menor (~ 2.0 eV) podendo absorver radiação no intervalo do visível e serem separadas facilmente por um campo magnético externo, além de apresentarem mais sítios ativos, conseqüentemente, apresentando maior capacidade de adsorção (SHAKIR *et al.*, 2016). Shakir e colaboradores (2016) encontraram uma remoção $>99\%$ de AM preparando um compósito de OGR/ $MgFe_2O_4$. Ziarati Saravani *et al.* (2019) alcançaram até 87% utilizando OGR/ $NiFe_2O_4/TiO_2$. Jiang *et al.* (2021) alcançaram 97,6% de remoção de atrazina utilizando um compósito de fibras de carvão ativado e $CoFe_2O_4$. Todos os autores reportaram melhor performance das ferritas quando suportadas nos materiais carbonáceos.

A eficiência dos materiais OG/ Fe_xO_y tem sido reportada no tratamento de corantes sintéticos e pigmentos, metais tóxicos, pesticidas, herbicidas elementos radioativos, entre outros (MOLAEI, 2021). Dentre as vantagens que podem ser destacadas na funcionalização com Fe_xO_y , pode-se enumerar:

- 1) OG atua como um suporte de extensa área superficial para os óxidos de ferro diminuindo as limitações de transferência de massa durante a catálise e aumentando a quantidade de sítios ativos, beneficiando ambos os processos;
- 2) O plano basal sp^2 de OG funciona como um carregador de elétrons, aumentando a condutividade do catalisador de Fe_xO_y , diminuindo a taxa de recombinação do elétron-lacuna e melhorando a eficiência de separação de carga;
- 3) Em processos fotocatalíticos, a presença de OG tem demonstrado aumentar a absorptividade de Fe_xO_y , além de estreitar o band-gap;
- 4) Os grupos oxigenados de OG interagem com os cristais de Fe_xO_y auxiliando na imobilização e melhorando a estabilidade do material;
- 5) A presença dos cristais aumenta a distância interplanar entre as camadas de OG, influenciando na hidroflicidade do material;

- 6) Compostos de ferro com propriedades paramagnéticas podem ser utilizados para remover os nano materiais de forma rápida e simples utilizando um campo magnético externo, viabilizando o processo economicamente.

Fontes: ASHRAF *et al.* (2019); GUO *et al.* (2017); HE *et al.* (2021); SANTOS *et al.* (2017); SHAKIR *et al.* (2016), WANG *et al.* (2019); YAHYA *et al.*, (2018).

Estabelecidas as vantagens da funcionalização, pode-se observar o potencial em destaque dos óxidos de ferro mais frequentemente empregados para integrar materiais de OG: Fe_3O_4 (magnetita), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) e FeO . Além de apresentarem boa estabilidade química, eles não apresentam toxicidade intrínseca, sendo facilmente degradados pelos processos metabólicos do corpo humano (HE *et al.*, 2021). Uma ampla gama de métodos químicos é reportada na literatura para preparar materiais do tipo OG/ Fe_xO_y , com destaques para métodos de co-precipitação, hidrotérmicos, solvotérmicos, sol-gel e eletroquímicos (HE *et al.*, 2021). Dentre as desvantagens da maioria desses métodos estão os longos tempos reacionais ou o emprego de solventes e/ou altas temperaturas, inviabilizando a produção para escala industrial (WANG *et al.*, 2019).

A Tabela 4 traz uma revisão de diversos materiais empregados em processos de catálise e fotocatalise heterogênea com seus respectivos métodos de preparação, poluentes-alvo e eficiência.

Tabela 4. Trabalhos reportados empregando derivados de grafeno com Fe_xO_y no tratamento de poluentes em fase aquosa com respectivos métodos de preparação.

Material	Preparação	Poluentes-alvo ^a	Processo ^{b, c}	Referência
OG(5%)/Fe ₃ O ₄	Hidrotérmico	AM, PR5, AA80	FC R _{AM} = 69% R _{PR5} = 55% R _{AC80} = 46%	Baptisttella <i>et al.</i> , 2021
OG/Fe ₃ O ₄	Solvotérmico	PR5; efluente têxtil	Ad + FC q _{PR5} = 0,05 R _{PR5} = 75% R _{efluente} = 53,3%	Da Silva <i>et al.</i> , 2021
OG/Fe ₃ O ₄	Co-precipitação	CFA	Ad q = 0,19	Chen <i>et al.</i> , 2020
OG/Fe ₃ O ₄	Eletroquímico assistido de ultrassom	AM	Ad q = 0,24	Jalali, 2019
OG/Fe ₃ O ₄	Hidrotérmico	Cu ²⁺ e AM	Ad q _{Cu} = 18,1 q _{AM} = 23,2	Liu <i>et al.</i> , 2018
OGR/MgFe ₂ O ₄	Microemulssão assistida de ultrassom	AM	FC R > 95%	Shakir <i>et al.</i> , 2016
OG/Fe ₃ O ₄	Co-precipitação	LA7	FC R > 95%	Zubir <i>et al.</i> , 2015
OG/Fe ₃ O ₄	Co-deposição eletrostática	AM, LM, RB	Ads q _{AM} = 131,1 q _{LM} = 39,95 q _{RB} = 34,5	Ganesan <i>et al.</i> , 2018
OG/Fe ₃ O ₄ OGR/Fe ₃ O ₄	Co-precipitação	Fenantreno	Ad (q _{max,OG} = 0,08) (q _{max,OGR} = 0,17)	Huang <i>et al.</i> , 2019
OG/Fe ₃ O ₄ /γ-Fe ₂ O ₃	Co-precipitação	AM e TBF	Ad (q _{AM} = 1,22) (q _{TBF} = 0,34)	Zhang <i>et al.</i> , 2018
OG/α-Fe ₂ O ₃	Co-precipitação	RB e 4-Nitrofenol	FC R _{RB} > 95% R _{4-NF} = 92%	Guo <i>et al.</i> , 2013
OG/α-Fe ₂ O ₃	Co-precipitação	U (VI)	FC (Redução) R = 78%	Guo <i>et al.</i> , 2017
OG/α-Fe ₂ O ₃	Sol-gel assistido de ultrassom	Glifosato	Ad q = 0,28	Santos <i>et al.</i> , 2019
OG/γ-Fe ₂ O ₃	Automontagem térmica	AM	FC R = 100%	Wang <i>et al.</i> , 2019

OGR/ α -Fe ₂ O ₃	Redução salina	NET	Ad (q=0,04)	Khurana <i>et al.</i> , 2018
OGR/ α -Fe ₂ O ₃	Solvotérmico	AM	FC R = 97%	Muthukrishnaraj <i>et al.</i> , 2015
OGR/Fe ₂ O ₃	Hidrotérmico	AMGRL	Ad q = 0,02	Sahib; Jasim; Alkaim, 2017

^aPoluentes: AM (Azul de Metileno); PR5 (Preto remazol 5); AA80 (Azul ácido 80); CFA (Clorofenilamina); LA7 (Laranja Ácido 7); LM (Laranja de Metila); TBF (Tert-Butil Fenol); RB (Rodamina B); NET (Negro de Eriocromo T); AMGRL (Azul maxilon GRL).
^bFC =Fotocatálise; Ad = Adsorção.
^cq (capacidade adsorviva) em mmol/g e R em % referente a remoção C/C₀

Fonte: O autor.

Pode-se observar, de acordo com a Tabela 4, que diversos métodos de preparação podem ser empregados na preparação dos materiais de óxido de grafeno decorados com óxidos de ferros e ferritas, com destaque para os métodos térmicos e de co-precipitação. Esses últimos são caracterizados pela simplicidade e baixo gasto energético relativo. As capacidades de adsorção variam da ordem de 0,01 até 10 mmol/g de corantes e outras substâncias orgânicas e cátions metálicos. Os percentuais de remoção de corantes são aproximadamente de 40-100% em poucas horas de reação.

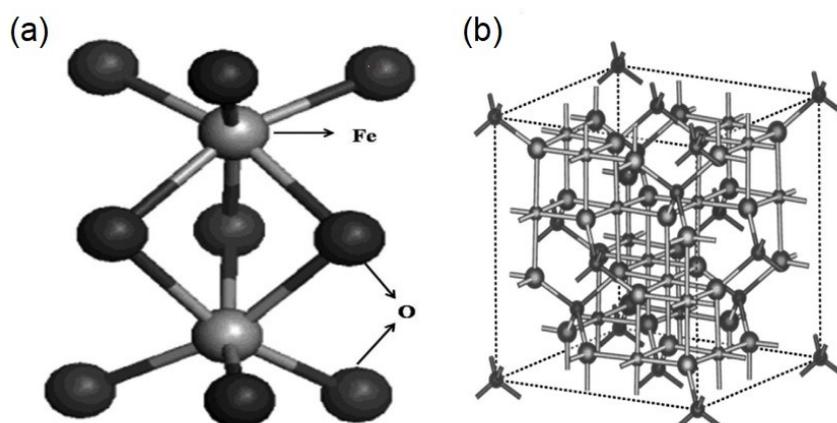
Fe₂O₃ é um semicondutor do tipo n com E_g = 1.9-2.2 eV cujas propriedades físico-químicas têm sido aplicadas a processos catalíticos, principalmente na forma de materiais híbridos com estruturas gráficas (GUO *et al.*, 2013). A hematita (α Fe₂O₃) é a forma mais estável do óxido e apesar de absorver energia correspondente ao espectro solar, apresenta um grande problema associado à taxa de recombinação e⁻/h⁺ muito mais elevada se comparada aos outros fotocatalisadores comerciais. A funcionalização com OG pode representar uma solução para esse problema permitindo a utilização do material em reações de foto-Fenton, já que ele é abundante, atóxico e facilmente preparado a partir da decomposição do nitrato de Ferro (III) (MELNIKOV *et al.*, 2014).

A magnetita é um dos minerais de ferro mais abundantes no planeta e pode ser facilmente preparada a partir da precipitação de FeSO₄ em meio básico com NaOH. Baptistella *et al.* 2019 reportaram a eficiência do mineral em remover matéria orgânica dissolvida e crômio por adsorção, enquanto que Chai e colaboradores (2021) relataram a afinidade elevada com Cu²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺. Molaei (2021) fez uma revisão da aplicação de materiais magnéticos no tratamento de águas e apontou que OG/Fe₃O₄ além de facilitar a separação do material em meio aquoso, melhora as capacidades de adsorção para corantes sintéticos e metais tóxicos atribuídos a maior dispersibilidade do material e maior

espaçamento entre as camadas de OG se comparado ao OG puro. A magnetita juntamente com a maghemita, fase gama do óxido de Ferro III ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), são relatadas como as melhores alternativas de nanopartículas empregadas para atribuir propriedades superparamagnéticas aos materiais de grafeno, sendo reportadas saturações de magnetização de 4 até 15 vezes maior (em emu/g) que em OG/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a depender da proporção de material magnético no compósito (MOLAEI, 2021).

A Figura 3 mostra as estruturas cristalinas da magnetita e da hematita.

Figura 3. Estruturas cristalinas tridimensionais de (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) Fe_3O_4 .



Fonte: Adaptado de Molaei, 2021.

2.3.2 Imobilização de OG para adsorção

Um dos pontos críticos do processo de adsorção é o desenvolvimento de materiais que desempenhem alta performance com baixo custo de obtenção e elevado reuso. Nesse sentido, os bioadsorventes surgiram como materiais alternativos devido às suas propriedades de disponibilidade, biocompatibilidade, abundância, fácil produção e manejo. Em muitos casos são empregados resíduos de biomassa de processos e beneficiamento de produtos, o que resolve também o problema da disposição desses materiais. Embora muito promissores, esses materiais possuem área superficial e porosidade caracteristicamente limitada quando comparados aos adsorventes comerciais. Outra problemática é a baixa resistência mecânica e estabilidade química, que pode inviabilizar a operação em larga escala (RAJASULOCHANA e PREETHY, 2016).

Para superar essas limitações, pesquisas têm contribuído na produção de compósitos capazes de agregar propriedades desejáveis aos bioadsorventes com bom

custo-benefício. Dentre os materiais favoritos estão os de carbono, com destaque para o OG (S; VISHWAKARMA, 2021).

Polímeros de origem natural ou sintética têm sido explorados em conjugação a derivados de OG magnéticos. Dentre esses, destaca-se o emprego de alginato e quitosana, muito frequentes na remoção de corantes (ALLOUSS, 2019; SALAHUDDIN *et al.*, 2020) e metais tóxicos (BASU *et al.*, 2018; YU; ZHANG; YE, 2019). Cabe ainda destacar o emprego dos aerogéis e carvões, como carvão ativado comercial (FENG *et al.*, 2018). A aplicação desses materiais pode representar uma vantagem para a utilização de OG/Fe_xO_y no tratamento de grandes volumes de água em colunas de leito fixo e fluidizado, eficientes para a operação em sistema contínuo. Diversas pesquisas tem proposto modelos de reatores fotocatalíticos em colunas de leito fixo utilizando lâmpadas artificiais (ALEXIADIS E MAZZARINO, 2005; FERGUSON e HERING, 2006; IDA *et al.*, 2014; SACCO; SANINO; VAIANO, 2019) e até radiação solar natural (RAMOS *et al.*, 2019).

Os resultados positivos obtidos na aplicação de derivados de OG com biopolímeros são atribuídos em grande parte, à alta afinidade e estabilidade com os grupos doadores de elétrons, como as carboxilas, hidroxilas e sulfônicos presentes no alginato e as aminas presentes na quitosana (CORTINEZ *et al.*, 2020; NORSYAZWANI YAHYA *et al.*, 2018; SHARIF; KHORASANI; SHEMIRANI, 2018). O alginato é um biopolímero encontrado na composição da parede celular de macroalgas marrons (~40%) com alto valor agregado para as indústrias de alimentos, farmacêutica, cosmética, têxtil, de papel, na medicina e no tratamento de água devido as suas propriedades gelificantes, espessantes e estabilizantes (LARRAZA *et al.*, 2020; RAJASULOCHANA; PREETHY, 2016).

As algas marrons são biomateriais abundantes no planeta, sendo investigadas há muitas décadas como bioadsorventes (MISHRA; CHENG; MAITI, 2021). A principal forma de obtenção do alginato é pela extração sólido-líquido que consiste em saturar soluções contendo partículas de macroalgas marrons com sais de alginatos insolúveis (com cátions Ca²⁺ e Mg²⁺) com íons monovalentes (Na⁺, K⁺, NH₄⁺) (MCHUGH, 1987). Recentemente, o resíduo da extração de alginato da parede celular de algas marrons do gênero *Sargassum* também se apresentou como um material promissor na remoção de metais tóxicos como Cu²⁺ (FREITAS *et al.*, 2018; Nascimento JÚNIOR *et al.*, 2019), Zn²⁺ (CARDOSO *et al.*, 2018; COSTA *et al.*, 2019), Cr³⁺ (COSTA *et al.*, 2019), Ni²⁺ (MOINO *et al.*, 2017) e Al³⁺ (COSTA *et al.*, 2021), além da possibilidade de recuperação desses metais por dessorção. Os autores associaram os resultados promissores à presença

de fucoïdانا e alginato remanescente na matriz externa da parede celular das algas. Diferente do alginato, o resíduo tem de pouca à nenhuma aplicabilidade e desponta como uma alternativa verde e sustentável no tratamento de metais tóxicos uma vez que é possível empregar um resíduo sólido para tratar efluentes líquidos.

Embora seja muito extensa a lista de pesquisas envolvendo novos derivados magnéticos de OG aplicados para os diversos processos de tratamento de água e efluentes, não foi encontrado nenhum trabalho envolvendo a incorporação de OG à macroalgas de qualquer gênero (marrons, vermelhas ou verdes) até a presente data (pesquisas realizadas nas bases de dados *Science Direct*, Scielo e Google Acadêmico no presente ano de publicação).

Alguns trabalhos relacionados com as palavras-chave ‘grafeno’, ‘óxido de grafeno’ e ‘algas marinhas’ envolvem a aplicação de materiais de grafeno para remoção de algas unicelulares e toxinas de algas da água por adsorção ou floculação (DONG e HUO, 2021; PAVAGADHI *et al.* 2013; XIONG *et al.*, sem data). Zhang *et al.* (2014) investigaram em 2014 a oxidação do corante Vermelho Ácido 18 por OGR “bio-reduzido” na presença de *Shewanella algae*, que apesar do nome não é caracterizada como alga unicelular, mas sim uma bactéria devido à estrutura procariótica de sua célula. Os autores concluíram que a presença de OGR como carregador de elétrons acelerou a oxidação do corante pela respiração anaeróbica das bactérias.

O material desenvolvido mais próximo ao objeto de estudo desta tese foi publicado por Behl e colaboradores (2019) onde os autores produziram um novo nanocompósito à base de OG e *Desmodesmus sp.*, um grupo de microalgas e encontraram uma remoção de 90% de Vermelho Direto azo 31 em 150 minutos sob luz visível. Um ponto que merece ser mencionado acerca deste trabalho, é a utilização do metabolismo celular da alga na degradação do corante com a consequente geração de lipídeos que poderiam ser utilizados para outros fins, como na produção de biodiesel.

2.4 SISTEMAS INTEGRADOS: ADSORÇÃO FOTOCATALÍTICA

Efluentes complexos em termos de composição tendem necessitar de técnicas de tratamento associadas em etapas para atingirem padrões aceitáveis de emissão (RAJASULOCHANA e PREETHY, 2016). As diferentes propriedades físico-químicas dos cátions metálicos e dos corantes orgânicos representam um grande desafio no tratamento de efluentes que inevitavelmente carregam essas substâncias, como reportado nas indústrias dos segmentos de tinta, têxtil e curtume. Chai e colaboradores (2021)

alertam para a importância dos estudos com sistemas competitivos alegando que sistemas binários, por exemplo, onde coexistem íons metálicos e corantes, as capacidades de adsorção dos componentes individuais variam de 5 até 30% na mistura. Isso ocorre porque os metais exibem taxas de difusão consideravelmente maiores que os corantes, podendo ocupar os sítios ativos mais rapidamente e impedir a remoção dos corantes. As diferentes condições de competição são importantes para a eficiência global do processo.

Deng *et al.* (2013) investigaram a remoção multicomponente de Cd(II) e MB por adsorção com OG magnético e concluíram que a medida que a concentração inicial de corante aumentava, a capacidade de remoção de metal diminuía, porém a capacidade de adsorção de corante não foi significativamente alterada pela presença de Cd. Os autores ressaltaram a ausência de trabalhos investigando a adsorção de cátions metálicos inorgânicos e poluentes orgânicos, como os corantes, em sistemas multicomponentes até a data de publicação. Zhang *et al.* (2021) investigaram a adsorção de íons Pb^{2+} e laranja de metila como contaminantes-modelo em nanocompósitos de grafeno dopados com heteroátomos de enxofre e verificaram que a presença de íons sódio suprimiu a captura de íons de chumbo em pequena escala, mas não alterou a capacidade de adsorção do corante, evidenciando diferentes mecanismos na sorção dos dois poluentes. Huang e colaboradores (2021) reportaram um efeito sinérgico que promoveu a adsorção de íons de chumbo na presença de AM em sílica magnética/DTPA/Quitossana.

Além da escassez de pesquisas empregando soluções sintéticas contendo simultaneamente cátions metálicos e corantes orgânicos, é possível perceber que a adsorção é empregada unicamente como alternativa de tratamento nos trabalhos citados anteriormente. Uma das desvantagens da operação de adsorção é a geração de uma fase sólida contaminada, caracterizando em geral, um resíduo com alto grau de periculosidade. Alguns trabalhos da literatura empregam a funcionalização com óxidos de ferro a fim de facilitar a separação do material (HUANG *et al.*, 2021), não levando em consideração o seu potencial como catalisador nos processos oxidativos. Alguns trabalhos empregam os processos oxidativos e a fotocatalise heterogênea como etapa adicional do processo de adsorção como forma de regenerar o adsorvente contaminado (MIARALIPOUR *et al.*, 2018). Lv *et al.* (2018) prepararam cristais de óxido de bismuto com deficiência em oxigênio (Bi_2O_{4-x}) encontrando excelentes taxas de remoção para AM (80%), laranja de metila (95%), Rodamina B (99%). Ao irradiar os materiais contaminados com radiação visível, foi possível degradar todos os corantes na totalidade, exceto por AM, que necessitou de um acréscimo de Pd para promover a degradação fotocatalítica.

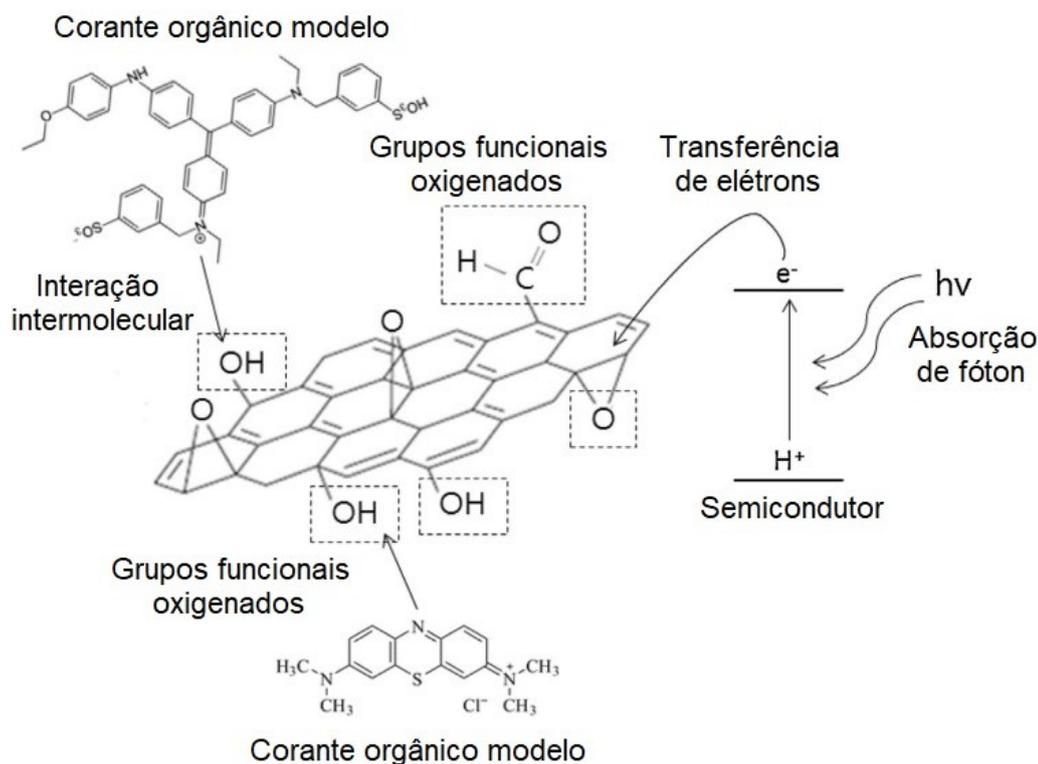
Por outro lado, os processos oxidativos requerem etapas de remoção de sólidos suspensos antes da sua aplicação, e são conhecidos por gerarem subprodutos inorgânicos que podem apresentar relativa toxicidade. Mesmo assim, não é comum na literatura o emprego de processos de adsorção como polimento do tratamento oxidativo avançado. Grande parte dos artigos de revisão disponíveis na literatura (CHAI *et al.*, 2021; MOLAEI, 2021; SINGH *et al.*, 2019; YAHYA *et al.*, 2018a) que tratam de processos que integram adsorventes e fotocatalisadores está focado nos novos materiais e métodos desenvolvidos, não levando em consideração, a dinâmica simultânea dos dois processos.

2.4.1 Adsorventes fotocatalíticos integrados

Os Adsorventes Fotocatalíticos Integrados (AFCIs), conhecidos na literatura como IPCAs (do inglês, *Integrated Photocatalyst Adsorbents*), são um grupo de materiais híbridos que vem despontando como umas das técnicas mais promissoras com a função de melhorar a eficiência e o custo benefício do tratamento não convencional de efluentes e águas complexas nas últimas duas décadas. A remoção dos micropoluentes pode ser alcançada graças a ação simultânea da adsorção física e da degradação fotoquímica (MARAZUELA e GARCÍA-FRENADILLO., 2020; YAHYA *et al.*, 2018a). Chua *et al.* (2021) e Taher *et al.* (2021) se referem a esses materiais como adsorventes multifuncionais e alguns trabalhos, como Miaralipour *et al.* (2018) tratam o processo de fotocatalise como um complemento promissor na regeneração do adsorvente utilizado na remoção de poluentes orgânicos.

A funcionalização de fotocatalisadores com adsorventes tem potencial para sanar as problemáticas da fotocatalise heterogênea, melhorar a atividade fotocatalítica e aumentar a gama de aplicações. A imobilização em materiais com alta área superficial pode atribuir uma melhora nas propriedades optoeletrônicas do óxido, diminuir a taxa de recombinação e^-/h^+ indesejada (Equação 2.7) além de facilitar a separação do material. Outro grande benefício ao POA é que os adsorventes podem auxiliar na remoção de espécies químicas fotogeradas na oxidação, como subprodutos da degradação de fármacos e pesticidas que podem ser até mais tóxicos que os compostos parentais (MARAZUELA e GARCÍA-FRENADILLO., 2020; NGUYEN e JUANG, 2019). Moon e colaboradores (2019) esquematizaram a contribuição de OG como adsorvente na remoção de AM e CBB em um compósito de TiO₂/OG imobilizado em uma matriz polimérica (Figura 2.4).

Figura 4. Esquema representativo da transferência de elétrons na excitação de um semiconductor genérico para OG com conseqüente degradação de poluentes orgânicos.



Fonte: Adaptado de Moon *et al.* (2013).

Yahya e colaboradores (2018) enfatizaram a falta de estudos investigando os adsorventes fotocatalíticos apontando para os singelos 13,7% do percentual de publicações relacionados ao tema “fotocatálise heterogênea de efluentes” na base de dados Scopus em 2018. Os autores ainda reforçam a necessidade de investir nesses materiais como aqueles com maior potencial de substituir os métodos convencionais de tratamento e estudar a viabilização em larga escala com efluentes reais. Apesar de apresentarem as vantagens de combinar a eficiência de duas tecnologias de tratamento e a ampliarem a viabilidade do uso das mesmas, pode-se notar que pouco tem sido produzido nesse campo de estudo.

A Tabela 5 apresenta algumas publicações encontradas a partir da pesquisa pelos termos “IPCA”, “*multifunctional/bifunctional adsorbent*” e “*integrated photocatalytic adsorbent*” organizados em ordem cronológica.

Tabela 5. Desenvolvimento de AFCIs para o tratamento de CEs em fase aquosa.

Material ^a	Preparação	Poluente-alvo ^b	Referência
TiO ₂ /zeólitas	-	DCF; Acetona; IPN.	Starosud <i>et al.</i> (1999)
TiO ₂ /beta-zeolita TiO ₂ /MCM-41 TiO ₂ /MM-AL	Calcinação	Orange II	Bhattacharyya; Kawi; Ray (2004)
TiO ₂ /Zeólitas TS16 e ARC142	Lavagem ácida + Sonicação + Calcinação	Acetofenona; Fenol; ACA.	Haque <i>et al.</i> (2005)
TiO ₂ /CA	Impregnação ultrassônica	Famotidina	Keane <i>et al.</i> (2010)
TiO ₂ /CA	Impregnação ultrassônica	Amoxicilina	Basha <i>et al.</i> (2011)
Fe ₃ O ₄ /MnO ₂	Hidrotérmico	VC, CV, RhB e LM	Yang <i>et al.</i> (2017)
Bi ₂ O _{4-x} /Pd	Co- precipitação + Hidrotérmico	AM, LM, RhB e fenol	Lv <i>et al.</i> (2018)
LaFeO ₃ /OG	Sol-gel glucose	AM e LM	Yahya <i>et al.</i> (2018b)
Quitosana/La/GR	Co- precipitação + Reticulação	AM	Sirajudheen e Meenakshi (2019)
OGR/NTT	Hidrotérmico	AM e LM	Nguyen e Juang (2020)
TiO ₂ /CA	Impregnação ultrassônica	5 antibióticos veterinários	Chollom <i>et al.</i> (2020)
OGR/Ag(NP)	Redução simultânea	Bactérias GP/GN; AD-14	Karthik <i>et al.</i> (2020)
SnO ₂ /NFC	Sonicação e micro-ondas	BFA	Mohanta e Ahmaruzzaman (2020)
TiO ₂ /CPT	Cristalização hidrotérmica	CV	Ullah <i>et al.</i> (2020)
OG/MIL- 101(Fe)/NFAAM	Electrospinning	RhB	Huang <i>et al.</i> (2021)
Orto-Nb ₂ O ₅	Hidrotérmico	AM	Taher <i>et al.</i> (2021)
ZnO/Zeólita/OGR	Hidrotérmico	AM	Rodwihok <i>et al.</i> (2023)

^aMM-AL=Montmorilonita pilarizada com Al; CA= Carvão ativado; GR=Grafite; NNT=Nanotubos de Titanato; AgNP=Nanopartículas de prata; NFC=Nanoflocos de Carbono; CPT=Clinoptiolita; MIL-101(Fe)= Complexo mesoporoso carboxilado oxo-

centrado trinuclear de ferro (III); NFAAM = Nanofibras de ácido acrilonitrila-maleico; InTAAP = Cloroíndio acetamidofenil porfirina.

^bDCF=Dicloro fenol; IPN=Isopropanol; ACA=Ácido Cloroacético; VC = Vermelho Congo; GP=Gram-positivo; GN=Gram-negativo; AD-14=Azul Direto-14; BFA=Bisfenol A

De acordo com a Tabela 5, a primeira menção encontrada ao termo “*IPCA*” foi em 1999 por Starosud e colaboradores que imobilizaram dióxido de titânio em uma grande variedade de zeólitas e avaliaram a capacidade de adsorção (reportada ainda como muito baixa em comparação à carvão ativado comercial) e o percentual de remoção catalítica de DCF. Haque e colaboradores (2005) também funcionalizaram o TiO₂ com zeólitas e imobilizaram o material em partículas de sílica gel utilizando uma metodologia de lavagem ácida, sonicação e calcinação. As capacidades de adsorção e os percentuais de degradação de vários contaminantes orgânicos foram estudados.

Observando a evolução dos trabalhos ao longo dos anos (Tabela 5), pode-se observar que outros materiais ganharam espaço nos estudos de sistemas com AFCIs até a introdução de materiais derivados de grafeno e de outros óxidos metálicos. Yahya *et al.* (2018b) prepararam adsorventes de LaFeO₃/OG pelo método sol-gel e encontraram 98% de remoção de AM no processo de adsorção com 100% de degradação após irradiação com luz visível por 1h. Nguyen e Juang (2019) estudaram a remoção híbrida de azul de metileno utilizando o processo de adsorção-fotocatálise com nanocompósitos de TiO₂/OGR, atingindo uma capacidade de adsorção de 26,3 mg/g e 77% de mineralização de Carbono Orgânico Total (COT). Mohanta e Ahmaruzzaman (2020) desenvolveram o nanomaterial integrado SnO₂/NFC para a remoção de BPA em solução aquosa e encontraram uma eficiência global de remoção superior (~98%) quando comparada aos processos individuais com NFC (~72%) e SnO₂ (~46%).

Dentre os principais métodos utilizados na integração dos fotocatalisadores as partículas adsorventes podem-se destacar os métodos sol-gel, impregnação química via úmida, deposição química em fase vapor, rotoevaporação, imobilização, métodos térmicos, métodos assistidos de ultrassom e a combinação de dois ou mais desses métodos (YAHYA *et al.*, 2018a).

2.4.2 Critérios para seleção de adsorventes em AFCIs

Na funcionalização de fotocatalisadores com adsorventes, alguns critérios devem ser levados em consideração (Figura 5). Os adsorventes precisam: (1) ser compatíveis

com o fotocalisador para minimizar os efeitos de lixiviação e garantir boa estabilidade e reusabilidade das partículas; (2) apresentar alta área superficial e capacidade de adsorção; (3) apresentarem transparência considerável à radiação UV-visível para permitir a difusão da radiação no meio para o fotocatalisador (YAHYA *et al.*, 2018a,b).

Figura 5. Critérios para seleção de adsorventes em AFCIs.



Traduzido de Yahya *et al.*, 2018.

Derivados de grafeno são candidatos promissores para AFCIs devido às suas excelentes propriedades de transparência, alta área específica, mobilidade eletrônica elevada e estabilidade química (YAHYA *et al.*, 2018a). São por essas razões que diversos trabalhos têm explorado a incorporação de OG aos nanocompósitos ou partículas de OMs, obtendo incrementos nas áreas de superfícies, propriedades mecânicas melhoras e maior atividade fotocatalítica (YAHYA *et al.*, 2018b; VIGNESH *et al.*, 2014; NGUYAN e JUANG, 2020).

Chua *et al.* (2021) publicaram um artigo de revisão sobre o desenvolvimento e funcionalização de materiais adsorventes visando adquirir propriedades especiais e deram destaque especial para a incorporação de atividade fotocatalítica. Os autores enfatizaram a raridade desses estudos e não apontaram nenhum deles que tenha investigado o tratamento de contaminantes orgânicos na presença de contaminantes inorgânicos. Essa informação é ratificada pela Tabela 2.5 que não exhibe nenhum trabalho empregando AFCIs no tratamento de soluções multicomponentes com contaminantes inorgânicos.

A Tabela 6 aborda as vantagens e desvantagens da utilização dos materiais anteriormente discutidos no tratamento de efluentes em operações de adsorção e fotocatalise heterogênea.

Tabela 6. Materiais investigados no desenvolvimento de AFCI nesse estudo.

Material	Função	Vantagens	Desvantagens
OG	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorvente rico em grupos oxigenados; • Capacidade de carregar elétrons. 	<ul style="list-style-type: none"> • Excelente área superficial; • Minimiza a taxa de recombinação e^-/h^+; 	<ul style="list-style-type: none"> • Muito hidrofílico; • Produção em ampla escala limitada.
Fe_xO_y	<ul style="list-style-type: none"> • Semicondutor (reação Fenton) • Separação magnética (em alguns casos) 	<ul style="list-style-type: none"> • Melhora a estabilidade mecânica e térmica (ligações de hidrogênio); • Interage com grupos oxigenados; • Facilita separação do material; • Promove a regeneração do resíduo contaminado. 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa dispersibilidade; • Alta taxa de recombinação e^-/h^+. • Geração de subprodutos inorgânicos possivelmente tóxicos;
SGS/ RSGS	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorvente rico em grupos oxigenados. 	<ul style="list-style-type: none"> • Abundância e disponibilidade; • Facilita separação do material; • Utilização viável em colunas de adsorção; • Remoção de subprodutos do POA; • RSGS é um resíduo sólido. 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa estabilidade mecânica e térmica; • Baixa área superficial relativa; • Geração de resíduo secundário. • Sem atividade fotocatalítica.

Fonte: O autor.

2.4.3 Metodologias de imobilização de OG/Fe_xO_y em macros materiais

Para a preparação de AFCIs derivados de OG imobilizados em biomateriais, poucas metodologias de referência estão disponíveis na literatura. A Tabela 7 reúne métodos de preparação encontrados na literatura para o desenvolvimento de macro partículas contendo materiais derivados de OG/Fe_xO_y.

Tabela 7. Trabalhos da literatura utilizando derivados de OG/Fe_xO_y imobilizados em compósitos nos processos de tratamento de efluentes/água.

Material produzido ^a	Metodologia	Contaminante-alvo ^b	Operação	Referência
CC/Fe ₃ O ₄ /OG	Ultrassonicação + co-precipitação de Fe a 90°C	Cd ²⁺ /Pb ²⁺	Adsorção	Pelalak <i>et al.</i> , 2021
SCP-Fe ₃ O ₄ /OG	Ultrassonicação + co-precipitação de Fe a 60°C	AM / As	Adsorção	Tara <i>et al.</i> , 2020
Ag/TiO ₂ /γ-Fe ₂ O ₃ -OG _r	Co-precipitação de Fe; Moagem e calcinação (TiO ₂); Ultrassonicação e co-precipitação de Ag a 100°C.	CV	Fotocatálise	Ghavami <i>et al.</i> , 2014
MnFe ₂ O ₄ /C ₃ N ₄ /TiO ₂	Impregnação química (Metanol)	LM	Fotocatálise	Vignesh <i>et al.</i> , 2014

^aCC = cinzas de carvalho (madeira). SCP = sementes de cominho negro.

^bLM = Laranja de Metila.

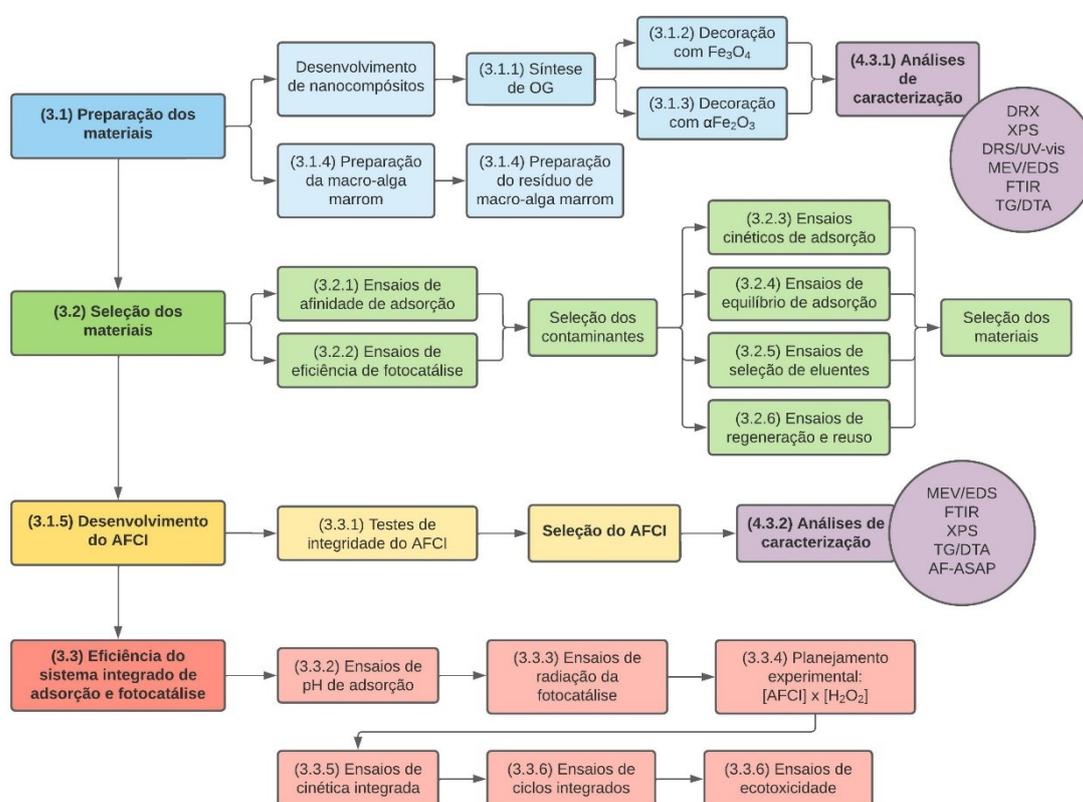
Fonte: O autor.

Tendo em vista a natureza do biomaterial pretendido como suporte para o nanocompósito derivado de OG, derivados de macroalga marrom, nenhum método térmico ou que envolvesse exposição a condições ácidas (pH < 3.0) ou básicas (pH > 9.0) foi selecionado para a Tabela 7. Métodos térmicos ou envolvendo etapas de aquecimento superiores a 85°C como calcinação, não poderiam ser aplicados tendo em vista a preservação dos grupos oxigenados e da fração de carboidratos e proteínas presentes nas algas (Nascimento Júnior *et al.*, 2021). Esses métodos foram utilizados como referência na preparação do AFCI desse trabalho.

3 MÉTODOS

Este capítulo descreve os métodos utilizados no desenvolvimento dos materiais nanocompósitos, bem como análises de caracterização empregadas, e investigação da aplicação desses materiais no tratamento de contaminantes orgânicos e inorgânicos: ensaios de afinidade, cinética, equilíbrio de adsorção e regeneração. Os critérios de seleção dos materiais e as metodologias descritas na preparação do biocompósito AFCI também são detalhadas, bem como as análises de caracterização do material produzido e os ensaios realizados com o biocompósito AFCI e os contaminantes selecionados. A Figura 6 mostra as etapas do projeto organizados em conformidade com a Seção 3.

Figura 6. Etapas de investigação da tese de doutorado.



Todos os experimentos foram realizados nos Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente (LIMA-DEQ/UFPE) e Laboratório de Engenharia de Processos Ambientais (LEPA-FEQ/UNICAMP). Análises de caracterização foram realizadas nos seguintes laboratórios:

- Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) – UACSA/UFRPE;

- Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) – FEQ/UNICAMP;
- Laboratório de Física de Superfícies - IFGW/Unicamp;
- Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm) – CEAR DEQ/UFPB.

3.1 DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS

OG e dois derivados de OG decorados com diferentes óxidos de ferro foram preparados como promissores nano-AFCIs assim como dois materiais derivados de macroalga marrom *Sargassum* foram preparados como promissores bioadsorventes. Os materiais precursores no desenvolvimento do AFCI foram nomeados tais quais:

- (1) OG
- (2) OG/Fe₃O₄
- (3) OG/ α Fe₂O₃
- (4) SGS
- (5) RSGS

OG/Fe₃O₄= Óxido de Grafeno decorado com magnetita; OG/ α Fe₂O₃ = Óxido de Grafeno decorado com hematita; SGS = Material derivado de algas marrons do gênero *Sargassum*; RSGS = Resíduo da extração de alginato de algas *Sargassum*.

3.1.1 Síntese de OG

O óxido de grafeno foi produzido a partir da oxidação do grafite a partir do método de Hummers modificado, que utiliza H₂SO₄ na dissolução do grafite e KMnO₄ na oxidação (ARAUJO *et al.*, 2018a; BASU *et al.*, 2018; HUMMERS e OFFEMAN, 1958). Inicialmente 1,00 g de grafite em pó (Synth, Brasil) foi adicionado a um béquer resfriado externamente, seguido da adição de 25,0 mL de ácido sulfúrico (97% P.A., Dinâmica, Brasil) à temperatura de 10°C. Após 10 minutos de agitação a 200 rpm, 3,00 g de permanganato de potássio (99% P.A., Dinâmica, Brasil) foram adicionados lentamente afim de manter a temperatura abaixo de 15 °C. O resfriamento do recipiente foi cessado ao fim da adição de KMnO₄ e após atingir 35 °C, a reação foi promovida com agitação vigorosa durante 6 horas (T = 30-40 °C). Para finalizar a reação, 50 mL de água destilada foram adicionados lentamente ao béquer de modo que a temperatura não ultrapassasse os 40 °C, ainda sob agitação. De acordo com a descrição dada por Chen *et al.* (2020), deve ser observada a mudança da coloração de cinza para marrom com a adição de água.

Cessando a agitação, foram adicionados mais 150 mL de água. Em seguida, 35,0 mL de peróxido de hidrogênio (30%, Neon, Brasil) foram adicionados rapidamente e foram observadas a mudança da coloração da solução da mistura para um amarelo brilhante e efervescência, indicando o consumo de KMnO_4 restante. O óxido de grafite sintetizado foi então lavado com uma solução ácida de 50 mL de HCl a 5% v/v (Dinâmica, Brasil) e em seguida a solução foi centrifugada para separar o material em suspensão. O material em suspensão foi lavado por 6 vezes com 1 L de água deionizada e separado por centrifugação em cada lavagem. Para a obtenção de OG, o material lavado em suspensão foi exfoliado em banho ultrassônico por 4 horas.

Para as etapas de decoração do OG com óxidos de ferro, as amostras foram rotoevaporadas a $50\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ até que a concentração fosse $\sim 10\text{ g/L}$.

3.1.2 Decoração de magnetita (Fe_3O_4) em OG

Para a decoração de partículas de magnetita sob a estrutura bidimensional do OG, foi utilizado o método de co-precipitação do óxido de ferro a partir de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} a uma determinada proporção em meio alcalino adaptado de Chai *et al.* (2017a,b; 2020a,b). Uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica, Brasil) e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Synth, Brasil) na proporção molar 3:1 foi preparada em água destilada. A solução foi adicionada à suspensão de OG na proporção mássica de 3:1 Fe/OG sob agitação constante e temperatura ambiente. A solução foi aquecida sob agitação e até 60°C , o pH foi ajustado para 11 a partir da adição de NaOH 6 M (Dinâmica, Brasil). A mistura foi então mantida sob agitação por 6h à temperatura de $60\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$. Ao final da reação, a mistura foi lavada com 100,0 mL de etanol absoluto (Moderna, Brasil). A suspensão de OG/ Fe_3O_4 foi centrifugada para separação do sólido e lavagens consecutivas do material foram realizadas com água destilada até que o pH da suspensão estivesse próximo da neutralidade. A decoração do OG com magnetita pode ser verificada pela capacidade de separação magnética do sólido formado, mudança de coloração e aumento da hidrofobicidade quando comparado à suspensão de OG.

3.1.3 Decoração de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) em OG

A produção da fase alfa do óxido de ferro III, a hematita, é facilmente alcançada pela decomposição térmica seguida de precipitação em fase líquida do nitrato de Ferro III (MELNIKOV *et al.*, 2014). A preparação do material foi realizada de acordo com método

adaptado de Guo *et al.* (2013; 2017). Inicialmente, 100 mL de suspensão de OG (~10 g/L) foram exfoliados em banho ultrassônico por 15 minutos a 60 °C. Em seguida uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 M foi adicionada por gotejamento na proporção mássica 3:1 (Fe/OG) e a suspensão exfoliada por mais 15 minutos. O material foi mantido a temperatura de 60 °C com agitação magnética por 2h, e em seguida em repouso por 8h. O OG decorado com hematita apresentou a mesma coloração característica do OG em suspensão, e como a hematita apresenta fraco ferromagnetismo a temperaturas ordinárias, a propriedade magnética não pode ser observada facilmente. No entanto, a formação do material foi evidenciada pelo aumento da hidrofobicidade do material que sedimenta rapidamente em suspensão aquosa.

3.1.4 Preparação de materiais derivados de algas marrons

As algas marrons do gênero *Sargassum* foram coletadas em dezembro de 2018 na praia das Cigarras, litoral norte do Estado de São Paulo (45°24'O; 23°43'S). A alga foi lavada com água deionizada e seca a temperatura de 60 °C durante 24 horas. Após a secagem, o material foi triturado e separado em partículas com diâmetros entre 1,0 e 0,5 mm. Foram utilizadas peneiras da série Tyler (Mesh 32 e 16). O material foi armazenado à temperatura ambiente em local seco até o uso.

Inicialmente 15,0 g de material foram lavados em uma solução de 500 mL de formaldeído (0,4% v/v) (Dinâmica, Brasil) por 30 minutos sob agitação de 250 rpm. O material foi lavado com água deionizada para remoção do CH_2O e em seguida lavado com uma solução de ácido clorídrico 0,1 M (Anidrol, Brasil) durante 120 minutos sob agitação de 250 rpm. O material foi novamente lavado com água deionizada para remoção da solução ácida. Essas etapas tem a função de clarificar o material e remover compostos fenólicos presentes na superfície da alga. O material foi seco e novamente triturado para produzir SGS.

O resíduo (RSGS) foi preparado de acordo com a metodologia de extração sólido-líquido descrita pro McHugh (1987). A extração sólido-líquido do alginato foi conduzida com a adição do material lavado a 350 mL de uma solução saturada de sódio (Na_2CO_3 2%). A solução foi então aquecida à 60 °C e agitada constantemente por 5 horas. O material foi então filtrado à vácuo e o resíduo da filtração foi lavado com água deionizada até remoção do alginato residual e seco a 60 °C durante 24 horas. Após a secagem, o resíduo foi triturado e separado novamente para uniformização das partículas na granulometria de 0,5-1,0 mm.

3.1.5 Desenvolvimento de AFCl à base de nanocompósito de OG/Fe_xO_y e derivado de macroalga marrom

Observou-se a partir da investigação dos parâmetros definidos para a seleção dos materiais e discutidos nos Capítulos 4 e 5 que OG/ α Fe₂O₃ apresentou maior viabilidade para o processo integrado de adsorção e fotocatalise heterogênea enquanto que SGS foi selecionado como macropartícula bioadsorvente. A partir da disponibilidade de métodos de imobilização de OG em biomateriais encontrados na literatura e destacados na Tabela 2.8, duas metodologias despontaram como mais interessantes em função das limitações a tratamentos térmicos e ácidos relacionados aos derivados de algas Sargassum. Elas foram:

- (1) Co-precipitação de hematita pela decomposição térmica do Fe(NO₃)₃ sobre o OG e SGS assistido de ondas ultrassônicas;
- (2) Impregnação química de OG/ α Fe₂O₃ sobre SGS assistido de ondas ultrassônicas.

A proporção mássica dos componentes foi de 1:0,25:2,5 (SGS:OG:Fe³⁺) no método da co-precipitação química e para o método de impregnação química, a proporção utilizada foi de 1:0,5 (SGS:OG/ α Fe₂O₃).

No primeiro método, 2,0 g de SGS foram adicionados a 100 mL de solução de OG (5g/L) e homogeneizados. Em seguida, a solução foi exfoliada em banho ultrassônico por 30 minutos enquanto era aquecida até 60°C. Sob agitação, foram adicionados lentamente por gotejamento 50,28 mL de Fe(NO₃)₃ (1,79 M) a solução de OG e algas a 60°C. A solução foi novamente levada ao banho ultrassônico por mais 30 minutos a 60°C e agitada por 2 horas mantendo-se a temperatura. A solução foi deixada em repouso por mais 8 horas a 60 °C similarmente ao procedimento realizado na síntese de OG/ α Fe₂O₃. O material foi lavado com 100 mL de EtOH (99%), centrifugado, separado e em seguida lavado com água até que o pH da solução fosse estabilizado.

Para a produção do biocompósito por impregnação química (método 02), OG/ α Fe₂O₃ foi produzido como descrito na subseção 3.1.3. OG/ α Fe₂O₃ foi lavado e centrifugado com MeOH por três vezes. 100 mL de solução alcóolica de OG/ α Fe₂O₃ foi preparada inicialmente a 20 g/L. Na sequência, 2,0 g de SGS foram adicionados ao sistema e exfoliados por 45 minutos a temperatura ambiente. A solução foi então agitada por 24 h a 450 RPM e o produto foi seco por rotoevaporação do MeOH a 70°C. O produto foi adicionalmente seco por convecção a temperatura ambiente para evitar aglomeração

das partículas. Foi observado que durante a rotoevaporação do solvente, grandes quantidades de OG/ α Fe₂O₃ permaneceram aderidas a parede do vidro indicando um excesso de material nanométrico que não foi imobilizado nas partículas de alga. Por essa razão a proporção mássica da produção do material foi alterada para 1,0:0,05 (SGS:OG/ α Fe₂O₃) e a concentração da solução de alcoólica de OG/ α Fe₂O₃ para 5g/L para os experimentos posteriores.

Cada um dos biocompósitos produzidos foi adicionalmente submetido a uma etapa de calcinação a 300 °C para observar o efeito da temperatura na imobilização do nanomaterial.

3.2 ENSAIOS DE SELEÇÃO DOS MATERIAIS

Os contaminantes investigados nesse trabalho foram soluções sintéticas de três cátions metálicos divalentes tóxicos, Ni²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺ (nitratos) e três corantes orgânicos sintéticos, AM, CV e AT. A escolha dos contaminantes metálicos se deveu à ocorrência desses contaminantes em diversos efluentes de galvanoplastia, tintas e revestimentos, e da atividade mineradora (ABOULHASSAN *et al.*, 2014) e a escolha dos contaminantes orgânicos se deveu à presença em efluentes de diferentes tipologias industriais (indústrias têxtil, farmacêutica e alimentícia, respectivamente) e pela ampla exploração dessas substâncias em pesquisas acadêmicas (Tabelas 2.4, 2.5 e 2.7). As concentrações iniciais estão em conformidade com a literatura pertinente (C₀= 1,0 e 0,05 mM para metais e corantes, respectivamente).

As doses de adsorventes/fotocatalisadores foram definidas por trabalhos reportados na literatura em 0,2 mg/mL para OG (ABD-ELHAMID *et al.*, 2018; KONG *et al.*, 2020; LEBRON *et al.*, 2020), 1,0 mg/mL para OG/Fe₃O₄ e OG/ α Fe₂O₃ (DENG *et al.*, 2013; GUO *et al.*, 2013, 2017; SHARIF *et al.*, 2018), e 2,0 mg/mL para SGS e RSGS (Freitas *et al.*, 2018; Nascimento Júnior *et al.*, 2019a). As doses de agente oxidante (peróxido de hidrogênio) também estão em conformidade com trabalhos da literatura e foram fixadas em 0,04 M (CHEN *et al.*, 2020; FENG *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2013; OLIVEIRA, 2018).

As soluções de metais foram preparadas a partir dos sais de nitrato de chumbo II Pb(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich, Japão), nitrato de cobre II Cu(NO₃)₂.3H₂O (Neon, Brasil) e nitrato de níquel II Ni(NO₃)₂.6H₂O (Dinâmica, Brasil) em água deionizada. A concentração dos metais em fase aquosa foi determinada em um espectrofotômetro de

absorção atômica AA-7000 (SHIMADZU) operado com lâmpadas de cátodo oco nos comprimentos de onda de 324,8 (Cu), 283,3 (Pb), 232,0 (Ni) e 248,3 nm (Fe).

As soluções de corantes foram preparadas com AT (E102, F. Trajano Aromas e Ingredientes, Brasil), CV (1%, Uniphar, Brasil) e AM (Nuclear, Brazil). Para avaliar os sistemas fotocatalíticos, foram utilizados os parâmetros de remoção de cor (R_{cor}), remoção de COT (R_{COT}) e condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$). A concentração de corantes foi estimada em um espectrômetro de UV-visível Genesis 100Uv (ThermoScientific). As concentrações de COT foram mensuradas em um analisador TOC-VCPN (Shimadzu). Condutividade foi medida em um condutivímetro de bancada DIGIMED DM-32.

Todos os ensaios foram feitos em duplicata e quando o desvio padrão se apresentou maior que 5% do valor médio absoluto, uma triplicata do ensaio foi realizada.

3.2.1 Ensaios de afinidade para adsorção

Para os ensaios de adsorção com metais, diagramas de especiação metálicas foram simulados para as condições estudadas com auxílio do *software* Hydra/Medusa. A partir dos resultados de especiação das soluções individuais e da mistura foi escolhido o pH de trabalho. Os diagramas podem ser observados nos Anexos. O pH inicial das soluções de metais foi ajustado com ácido nítrico (HNO_3 0,1M, Dinâmica, Brasil). Para os ensaios de adsorção com corantes o pH não foi verificado.

50 mL de soluções individuais e multicomponentes de metais a 1,0 mM e de corantes a 0,05 mM foram colocadas em contato com cada um dos 5 materiais descritos na seção 3.1. Os ensaios foram realizados em uma mesa agitadora TECNAL T400 por 4h à temperatura ambiente ($22,9\text{-}23,4 \pm 0,1$ °C) com agitação de 200 rpm. As soluções com OG (material 1) foram adicionalmente filtradas em filtros de seringa Millipore 0,22 μm antes das análises. As capacidades de adsorção e as eficiências de remoção foram calculadas de acordo com as Equações 11 e 12, respectivamente, para cada ensaio.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m_a} \quad (11)$$

$$E_{ads} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} 100 \quad (12)$$

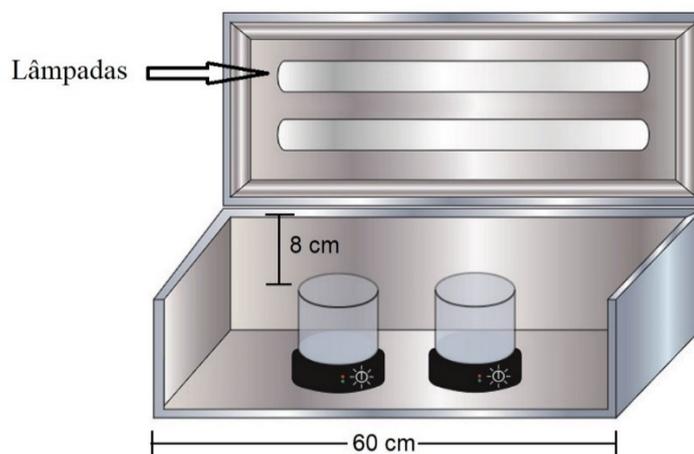
Em que q_{eq} é a capacidade de adsorção ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) no equilíbrio, C é a concentração de adsorbato na fase líquida ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) sendo os índices '0' e 'eq' respectivos à concentração inicial e no equilíbrio, m_a é a massa de adsorvente (g), V é o

volume de solução (L) e E_{ads} é a eficiência da adsorção em remoção percentual de contaminante.

3.2.2 Ensaios do potencial de fotodegradação

Os tratamentos oxidativos foram realizados apenas com os corantes sintéticos, visto que a oxidação dos metais Pb, Cu e Ni não apresenta vantagem no tratamento de água e efluentes. 50 mL de soluções monocomponentes e ternárias dos corantes ($C_0 = 0,05$ mM cada) após 4 h de agitação em contato com os materiais (ensaios de adsorção), foram levados a um reator fotocatalítico de bancada com duas lâmpadas e revestimento interno refletivo como demonstrado na Figura 7. As amostras foram transferidas para recipientes cilíndricos de vidro com 10,0 cm diâmetro e 4,0 cm de altura. O reator foi equipado com duas lâmpadas germicidas Tovalight 15W e agitadores magnéticos. A distância entre as lâmpadas e o topo das amostras foi estimada em 8,0 cm. As lâmpadas foram pré-aquecidas por 30 minutos antes de cada ensaio para estabilizar as emissões de radiação e a temperatura do processo foi controlada entre $22,3-25,0^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ com banho de gelo no interior do reator.

Figura 7. Reator fotocatalítico de bancada.



Fonte: adaptado de Nascimento Júnior *et al.*, 2018.

Foram investigadas as eficiências de remoção dos corantes (Equação 13) para os materiais em sistemas de Fenton (lâmpada desligada) e foto-Fenton com a adição de 200 μL de H_2O_2 33% (0,04 M) e 10 minutos de irradiação. Para descontar o efeito da fotólise (UVC) e da fotoperoxidação (UVC/ H_2O_2) na remoção dos corantes, ensaios foram realizados com as soluções de corantes na ausência dos materiais.

$$R = \frac{C(t)}{C_0} 100 \quad (13)$$

Em que $C(t)$ é a concentração de corantes no tempo t .

3.2.3 Ensaios de cinética de adsorção

A partir dos ensaios de afinidade foram selecionados um contaminante orgânico e um cátion metálico para os estudos posteriores. Para os ensaios cinéticos, as mesmas condições operacionais dos ensaios de afinidade foram empregadas no tratamento de 250 mL de solução sintética contendo Pb(II) (1,0 mM) e MB (0,05 mM). O pH da solução foi inicialmente ajustado para 4,5 e a amostragem foi conduzida por 180 minutos para os nanomateriais derivados de OG e por 360 minutos para os macromateriais de alga marrom. O total de volume amostrado não excedeu 8% do volume inicial. Os experimentos foram conduzidos em duplicata e modelos cinéticos comumente empregados para adsorção e fotocatalise foram ajustados aos dados experimentais: Pseudo-Primeira-Ordem (PPO; LAGERGREN, 1898), Pseudo-Segunda-Ordem (PSO; HO e MCKAY, 1999) e Elovich (ZELDOWITSCH, 1934), nas Equações 14-16.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_{PPO}(Q_{eq} - Q(t)) \quad (14)$$

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_{PSO}(Q_e - Q(t))^2 \quad (15)$$

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \cdot \exp^{-\beta \cdot Q(t)} \quad (16)$$

Em que k_{PPO} e k_{PSO} são as taxas de transferência de adsorbato para o adsorvente em min^{-1} , min^{-1} e $\text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente, Q_{eq} representa a capacidade de adsorção no equilíbrio, α representa a taxa inicial ($t \approx 0$) de adsorção em $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ e β é a constante de dessorção.

Os ajustes não-lineares foram feitos utilizando o *software* Origin Pro©.

3.2.4 Ensaios de equilíbrio de adsorção

Na investigação do equilíbrio de adsorção, foram preparadas soluções binárias equimolares de cada um dos contaminantes para avaliar o efeito da competição entre sítios ativos. Isotermas à temperatura ambiente foram preparadas para os nanocompósitos e os materiais derivados de macroalga variando as concentrações iniciais dos poluentes ($V = 25\text{mL}$) e mantendo as demais condições experimentais. Os experimentos foram conduzidos por 24h e H_2O_2 não foi adicionado nos sistemas e os ensaios foram realizados

na ausência de luz. Portanto, nenhuma degradação oxidativa de matéria orgânica era esperada na investigação do equilíbrio de adsorção.

Modelos fenomenológicos foram ajustados aos dados experimentais tais quais o modelo de Langmuir (Equação 17; LANGMUIR, 1918), e os modelos empíricos de Freundlich (Equação 18; FREUNDLICH, 1906) e Sips (Equação 19; SIPS, 1948).

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max}k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (17)$$

$$Q_{eq} = k_F (C_{eq})^{1/n} \quad (18)$$

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max}k_S (C_{eq})^{1/n_S}}{1 + k_S (C_{eq})^{1/n_S}} \quad (19)$$

Onde Q_{max} é a capacidade de adsorção máxima em mmol.g^{-1} , k_L é a constante de afinidade de Langmuir em L.mmol^{-1} , k_F ($\text{L}^{1/n}.\text{mmol}^{1-1/n}.\text{g}^{-1}$) e n são constantes de Freundlich e k_S ($\text{L}^{n_S}.\text{mg}^{-n_S}$) e n_S são as constantes de Sips.

3.2.5 Ensaios com eluentes para a dessorção

Para avaliar a recuperação do cátion metálico concentrado, diferentes eluentes foram empregados de acordo com outros trabalhos na literatura (Nascimento Júnior *et al.*, 2021):

- Água deionizada;
- HNO_3 (0,5 M);
- CaCl_2 (0,5 M);
- NaOH (0,5 M);
- EDTA (0,001 M).

Cada material contaminado dos ensaios cinéticos foi posto em contato com 2 mL das soluções eluentes por 4h a 250 RPM. O volume para dessorção foi equivalente a 10% do volume de adsorção de acordo com a dose de adsorvente, portanto as doses de adsorventes na eluição foram 2, 10 e 20 g.L^{-1} para OG, OG/ Fe_xO_y e os materiais derivados de alga, respectivamente. As soluções foram centrifugadas e o material analisado para cor, concentração de Pb e concentração de Fe, este último somente para os materiais de OG decorados com Fe_xO_y para identificar qualquer desprendimento de Fe. Considerando que o processo fotocatalítico é capaz de degradar a estrutura orgânica dos corantes durante o tratamento e que não há interesse econômico na recuperação em níveis concentrados do

corante, a seleção do eluente foi baseada nos resultados apresentados para a recuperação de Pb e no impacto dos eluentes na estrutura dos materiais.

3.2.6 Ensaios de regeneração e ciclos de eficiência dos nanomateriais

A reutilização dos materiais foi avaliada em cinco ciclos sucessivos de adsorção fotocatalítica integrada em batelada para os nanomateriais de OG. 50 mL de soluções equimolares de Pb(II) e MB ($C_0=0,1$ mM cada) foram tratados com 0,04 M de H_2O_2 sob radiação UV-C a $T=22,0-25,0^\circ C \pm 0,2^\circ C$ por 5 ciclos. Ao final de cada ciclo, os materiais foram centrifugados e separados do sobrenadante. O material foi lavado por 2 h com 5mL (10% do volume inicial) da solução eluente selecionada no estudo anterior por 2 h a 250 RPM. No sobrenadante, análises de cor, Pb, COT, condutividade, pH e Fe foram realizadas, sendo a última realizada apenas para os derivados de OG/ Fe_xO_y . Os ensaios foram monitorados com fitas teste semiquantitativas de H_2O_2 (MQuant®, Merck) para verificar o esgotamento de peróxido, que interfere nas análises de COT (Limite de detecção: $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$). Os experimentos foram realizados em duplicata.

A eficiência de adsorção e de degradação ao longo dos ciclos foram utilizadas como parâmetros para seleção dos materiais no desenvolvimento do biocompósito AFCl, bem como a integridade do material ao longo dos ciclos. Para avaliar a integridade dos materiais, análises de DRX e MEV/EDS foram realizadas após 5 ciclos de adsorção fotocatalítica integrada.

3.2.7 Ensaios dinâmicos de adsorção em colunas de leito fixo para os biomateriais

Para avaliar a capacidade de regeneração dos materiais de algas marrons, ensaios dinâmicos em colunas de leito fixo foram realizados utilizando 3,0g de cada um dos adsorventes para preencher uma coluna de diâmetro interno de 2,0 cm. A altura da coluna variou de acordo com o empacotamento dos materiais de 5,0 cm e 6,2 cm para SGS e RSGS, respectivamente. A coluna operou de modo ascendente com uma vazão de $1,25 \text{ mL.min}^{-1}$ (SGS) e $1,15 \text{ mL.min}^{-1}$ baseado em outros trabalhos da literatura com materiais similares (Nascimento Júnior *et al.*, 2019b). Ambos os materiais foram hidratados por 12h com água destilada antes da operação, e em seguida, a coluna foi selada com lã de vidro. As alíquotas foram coletadas na saída da coluna para a construção de curvas de ruptura ($C_{Saída}/C_0(t)$).

Os parâmetros de eficiência da coluna foram calculados: Capacidades de adsorção até a ruptura (Equação 20) e até a exaustão (Equação 21) e altura da zona de transferência de massa (Equação 22).

$$Q_r = \frac{C_0 F}{1000 m_{ads}} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_{saída}}{C_0}\right) dt \quad (20)$$

$$Q_e = \frac{C_0 F}{1000 m_{ads}} \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C_{saída}}{C_0}\right) dt \quad (21)$$

$$H_{ZTM} = \left(1 - \frac{Q_r}{Q_e}\right) H_{leito} \quad (22)$$

Em que Q_r e Q_e (mmol.g^{-1}) são respectivamente as capacidades de adsorção até a ruptura e até a exaustão, t_r e t_e são os tempos até a ruptura e exaustão (min), F é a vazão de entrada em mL.min^{-1} , H_{leito} é a altura do leito fixo em cm.

Após a exaustão da coluna, 220 mL de soluções de HNO_3 (0,5 M) foram utilizadas na regeneração do adsorvente e recuperação de Pb(II) . Alíquotas foram amostradas a fim de quantificar o material recuperado.

3.3 ENSAIOS DE EFICIÊNCIA DO AFCI

3.3.1 Testes de integridade mecânica e térmica do AFCI

Os biocompósitos AFCI desenvolvidos foram identificados de acordo com os métodos de preparação descritos na subseção 3.1.5: método de Co-Precipitação assistida de ultrassom (CP), método de Impregnação Química (IQ), e o índice 300 para indicar os materiais que foram calcinados (CP_{300} e IQ_{300}). Para avaliar a integridade mecânica dos materiais, o AFCI foi colocado em água deionizada (2 g/L) e agitado a 300 RPM por 2 horas sob radiação UV-C. Os experimentos foram conduzidos em duplicata e ao final do experimento foram medidas as concentrações de Fe, conteúdo aromático relativo (por espectrofotometria de UV-vis), pH das soluções e condutividade. Para avaliar a estabilidade dos biocompósitos frente ao aquecimento, análises termogravimétricas foram realizadas sob as condições descritas na subseção 3.4.2. Os resultados foram usados para selecionar a metodologia mais adequada de preparação do AFCI.

3.3.2 Estudo do pH de adsorção do AFCI

Utilizando o biocompósito selecionado, inicialmente foi conduzido um estudo para avaliar o efeito do pH na adsorção de corante e cátion metálico. Foram preparadas

soluções equimolares ($C_0 = 0,1 \text{ mM}$) de AM e Pb^{2+} e a dose de adsorvente utilizada foi $2,0 \text{ g/L}$, conforme os estudos anteriores de bioadsorção. 25 mL de solução de contaminantes foram tratados, portanto, com $0,05 \text{ g}$ de SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ a 250 RPM por 24 h para garantir o estado de equilíbrio de adsorção. A temperatura foi mantida entre $22\text{-}27,0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Os experimentos foram realizados em triplicata. Ao final dos experimentos, foram medidas as concentrações de corante, Pb e Fe.

3.3.3 Estudo da radiação de fotodegradação com AFCI

Com o pH do sistema selecionado, 25 ml de solução equimolar de AM e Pb^{2+} foram tratadas por 20 minutos nos seguintes sistemas a fim de avaliar o efeito da radiação no processo Fenton de remoção da matéria orgânica:

1. Fotólise (Radiação UV-C apenas);
2. Fenton (SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$);
3. FotoFenton Solar (SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Radiação Solar} + \text{H}_2\text{O}_2$);
4. FotoFenton UV-C (SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Radiação UV-C} + \text{H}_2\text{O}_2$).

As condições experimentais descritas anteriormente foram mantidas e os experimentos foram realizados em triplicata. Os experimentos com radiação solar foram realizados em Recife, Brasil ($8^\circ 02' 57'' \text{S } 34^\circ 57' 4.2'' \text{O}$) entre 10 e 15 h em dias limpos e de alta incidência solar. Os sistemas com radiação UV-C foram realizados no reator fotocatalítico de bancada apresentado anteriormente com duas lâmpadas UV-C (15 W cada) pré-aquecidas para os ensaios. A concentração de H_2O_2 foi a mesma utilizada em ensaios anteriores ($0,04 \text{ M}$), bem como a concentração de AFCI (2 g/L). A rotação dos sistemas foi mantida em 250 RPM e a temperatura entre $22\text{-}27,0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Ao final dos ensaios foi verificada a concentração de AM, Pb, Fe, pH final da solução e condutividade.

3.3.4 Planejamento experimental das doses de AFCI e H_2O_2

Com o pH de trabalho e a fonte de radiação selecionados, um planejamento fatorial 2^2 foi realizado para avaliar a influência da dose de material e da dosagem de H_2O_2 para a reação de oxidação da matéria orgânica. O planejamento foi realizado com três níveis para cada parâmetro sendo um nível central realizado em triplicata, como descrito na Tabela 8.

Tabela 8. Planejamento experimental 2² para avaliação da dose de AFCI e de agente oxidante no sistema integrado.

Experimento	[SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃] (g/L)	[H ₂ O ₂] (mol/L)
1	2,0 (+)	0,040 (+)
2	2,0 (+)	0,010 (-)
3	1,0 (-)	0,040 (+)
4	1,0 (-)	0,010 (-)
5	1,5 (0)	0,025 (0)
6	1,5 (0)	0,025 (0)
7	1,5 (0)	0,025 (0)

Cada ensaio foi conduzido até que a concentração de H₂O₂ fosse esgotada, medida utilizando fitas teste de peróxido. Os parâmetros de resposta do estudo foram os percentuais de remoção de cor em t=20 min, COT, Pb e Fe. Os resultados foram avaliados no *software Statistica* da StatSoft©.

3.3.5 Estudo cinético de adsorção-fotocatálise integrada

Com os parâmetros operacionais pH, fonte de radiação e doses de AFCI e agente oxidante, experimentos cinéticos foram conduzidos em duplicata por 300 minutos com volumes de 1,0 L de solução a fim de permitir uma amostragem representativa do processo sem alteração maior que 5% do volume inicial. Os primeiros 150 minutos foram realizados na ausência de radiação UV e H₂O₂ para avaliar a cinética de adsorção. Em seguida, a fotocatalise foi avaliada. O pH das amostras foi controlado durante o experimento. Os modelos cinéticos não lineares mencionados anteriormente foram ajustados aos dados.

3.3.6 Ensaios de ciclos de adsorção-fotocatálise integrada

Para avaliar o desempenho do AFCI em ciclos, ensaios com 50 mL de solução equimolar de contaminantes foram tratados por 6 horas com os materiais sob as condições otimizadas dos estudos anteriores semelhantes aos ensaios de cinética. Foram conduzidos 4 ciclos de adsorção-fotocatálise integrada com o biocompósito, e entre cada ciclo, o material foi lavado com 5 mL de CaCl₂ (0,5 M) e 10 mL de água destilada, centrifugado e utilizado para o ciclo seguinte. O sobrenadante dos ciclos foi analisado para cor, COT, Pb e Fe para avaliar a eficiência de adsorção e fotocatalise. As amostras de lavagem com

CaCl₂ foram diluídas e analisadas para cor, Pb e Fe. O parâmetro condutividade não foi avaliado nessa etapa em função da presença do sal de cálcio na etapa de dessorção.

3.3.7 Ensaios de ecotoxicidade das amostras pré e pós tratamento

Para avaliar o efeito da toxicidade aguda de amostras sintéticas e dos subprodutos formados após o tratamento integrado, um estudo de fitotoxicidade aguda foi conduzido com sementes de alface crespa (*Lactuca sativa*) (RAMIRES *et al.*, 2019; FRANCO *et al.*, 2017; AQUINO *et al.*, 2019). As espécies foram colocadas em contato com amostras do sintéticas puras e após o tratamento do estudo cinético em concentrações de 100, 50, 25, 12,5, 6,25 e 3,125%. O controle negativo foi feito com água deionizada e o controle positivo com HgSO₄ (0,17 M). Os ensaios foram realizados colocando 15 sementes em uma placa de Petri com papel de filtro embebido em 4 mL das soluções em diferentes concentrações. Cada concentração de cada solução foi feita em quadruplicata reservando cada placa selada por 120 h a 22 °C em uma estufa incubadora seguindo a metodologia documentada para os ensaios de toxicidade. Ao final do ensaio foram contabilizados o número de sementes germinadas em cada placa e medidos o alongamento das raízes das sementes germinadas. Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e teste de Dunnet ($p \leq 0.05$) e então foram estimados os Índices de Germinação (IG; Equação 3.13), Índices de Crescimento (IC) das raízes (Equação 3.14) e as Concentrações Letais para 50% dos organismos (CL₅₀) a partir da regressão do IG (y) em função da concentração de amostra quando $y=0,5$.

$$IG (\%) = \frac{S_G}{S_T} 100 \quad (23)$$

$$IC = \frac{CR_i}{CR_N} \quad (24)$$

Em que S_T e S_G são respectivamente o número de sementes totais e germinadas, CR o crescimento das raízes na amostra i e no controle negativo CR_N.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DESENVOLVIDOS

Para os materiais utilizados nessa pesquisa, foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Energia Dispersiva de Raios-X (MEV/EDS), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, FTIR), Espectroscopia de Reflectância Difusa (do inglês, DRS),

Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (do inglês, XPS), Análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial (do inglês, TG/DTA), Análise de Área Superficial e de Poros por Adsorção Física (AF-ASAP), Picnometria a gás Hélio (pHe) e Porosimetria de Mercúrio (pHg) . As condições das análises estão descritas nessa seção.

Os nanocompósitos de óxido de grafeno foram secos a 45 °C durante 24h sobre lamínulas de vidro para as análises de DRX, MEV/EDS, XPS, FTIR, TG/DTA e DRS. As amostras de OG e OG/ α Fe₂O₃ formaram filmes finos e resistentes sobre o vidro. A amostra de OG/Fe₃O₄ foi facilmente obtida em pequenos grânulos na secagem do material. Os nanocompósitos também foram analisados por DRX, MEV/EDS e XPS após o tratamento. Os materiais SGS e RSGS são amplamente caracterizados na literatura e em função da sua preparação estar atrelada principalmente à coleta na natureza e procedimentos simples de lavagem e extração, análises de caracterização não foram realizadas nesse estudo. Análises de XPS, MEV/EDS e FESEM/EDS, FTIR, TG/DTA/DTG, picnometria (gás He) e porosimetria (Hg) foram referenciadas e citadas quando pertinente. (BISWAS *et al.*, 2017; CARDOSO *et al.*, 2018; COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021a, 2021b; DE FREITAS; VIEIRA; DA SILVA, 2018; DO NASCIMENTO JÚNIOR; DA SILVA; VIEIRA, 2019; NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2021; NASCIMENTO JÚNIOR; SILVA; VIEIRA, 2020; ROCHA DE FREITAS; ADEODATO VIEIRA; CARLOS DA SILVA, 2020; VERMA; KUMAR; KUMAR, 2016). O biocompósito AFCI foi caracterizado para MEV/EDS, TG/DTA, FTIR, ASAP, picnometria e porosimetria.

3.4.1 Caracterização dos nanocompósitos de OG

Nas análises de morfologia dos materiais foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura VEGA 3 (TESCAN) a uma tensão de 5 kV com sinal de elétrons secundários. As amostras foram submetidas à metalização com fina camada de ouro e posteriormente suportadas em fita de carbono. Adicionalmente, a análise semi-quantitativa de composição química do material foi obtida por EDS. Para os espectros de raios X utilizou-se tensão de aceleração igual a 20 kV e corrente do feixe igual a 800pA. Micrografias foram obtidas nas ampliações de 1000 a 25000 x e as imagens foram selecionadas para melhor apresentação da morfologia dos materiais de acordo com os aspectos discutidos.

Para avaliar a cristalinidade dos materiais, foram obtidos difratogramas de raios-X a partir dos filmes lisos das amostras de OG e OG/ α Fe₂O₃ e do pó fino da amostra de

OG/Fe₃O₄ em um difratômetro D8 Advance (Bruker) com radiação Cu-K α (1,54). A varredura foi realizada entre 5-70° 2 θ a um passo de 0,05 s⁻¹ em intervalos de 1,0 s, voltagem e 40 kV e corrente de 40 mA. Para estimar a distância d entre as camadas de OG, foi utilizada a Lei de Bragg (Equação 25).

$$d = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (25)$$

Em que λ é o comprimento de onda incidente (0,1542 nm) e θ o ângulo de difração.

Os espectros de fotoelétrons excitados por raios X foram obtidos em um analisador de energia de elétrons hemiesférico VSW HA 100 em modo de transmissão fixo e resolução de 1,6 eV. A radiação utilizada para excitar os elétrons foi Al-K α (1486,6 eV) e pressão foi mantida abaixo de 6.10⁻¹¹ bar para evitar contaminação da superfície. Os espectros foram deslocados de forma linear até que C 1s correspondesse a energia de ligação 284,6 eV para corrigir os efeitos do carregamento.

Os grupos funcionais e ligações químicas presentes na estrutura do adsorvente foram verificados em um espectrômetro de infravermelho Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA) operando no modo Transmittância. As análises foram feitas pelo método de pastilha com KBr com o acessório SNAP-IN BASEPLATE no intervalo de comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4cm⁻¹ e 128 varreduras. Os espectros originais passaram por correção automática de linha base e os picos na região de 2350 cm⁻¹ foram desconsiderados devido à variação de CO₂(g) no ambiente no instante da medição.

Para as análises termogravimétricas e térmica diferencial, as amostras de OG e OG/ α Fe₂O₃ raspadas das lamínulas de vidro com auxílio de uma espátula de modo a formar um pó fino a partir da quebra do material. Os três materiais foram analisados em um analisador térmico DTG-60 (SHIMADZU) na faixa de temperatura de 30 até 800 °C a uma taxa de 10°C.min⁻¹ com vazão constante de N₂ a 50 mL.min⁻¹. Os termogramas da decomposição mássica dos materiais em função da temperatura e dos processos endotérmicos e exotérmicos ocorridos durante o processo foram obtidos em relação ao padrão utilizado.

Para avaliar as propriedades ópticas do material na região do UV-Visível, amostras em suspensão foram preparadas em concentrações na ordem de 10 μ g/mL e avaliadas em um espectrofotômetro de UV-Visível Genesis 100Uv (Thermoscientific) para a faixa de comprimento de onda de 190 a 900 nm. Os espectros de reflectância difusa

foram obtidos a partir da análise dos materiais sólidos em um UV-Vis 2600 Plus (Shimadzu) usando um acessório de esfera integradora que permite a realização das medições até a região de 1400 nm (IV próximo). Os espectros de reflectância foram corrigidos pela função de Kubelka-Munk (Equação 26) e então foram calculadas as energias correspondentes ao método do plot de Tauc (Equação 27; WOOD & TAUC, 1972). Os resultados foram plotados em função da energia de fótons correspondente ($E_g = 1240/\lambda$ (nm⁻¹)) para estimativa do band-gap dos materiais. R² foi utilizado como critério para estimativa do band-gap.

$$f(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (26)$$

$$E\alpha = (E - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (27)$$

Em que K e S são as incógnitas de Kubelka-Munk relacionadas a reflectância em um dado λ , α é a absorbância (u.a) e n representa um coeficiente experimental adotado como n=2 (band gap direto).

3.4.2 Caracterização do AFCI desenvolvido

Para avaliar a estabilidade térmica as amostras de AFCI SGS-OG/ α Fe₂O₃ desenvolvidas, análises térmicas (TG/DTA) foram realizadas sob as mesmas condições descritas anteriormente, bem como análises de MEV/EDS e FTIR. O material ainda foi avaliado em um analisador de área superficial por isoterma de adsorção física ASAP 2020 Plus (Micromeritics, Estados Unidos) com os métodos M014, M015 e M019. A análise foi realizada no LRAC (UNICAMP). Adicionalmente, análises de porosimetria de mercúrio e picnometria a gás hélio foram realizadas para obter informações acerca da marca específica aparente e a distribuição do tamanho de poros com a primeira, e a massa específica real do biocompósito AFCI com a segunda. O porosímetro utilizado foi do modelo Autopore VI (Micromeritics) variando a pressão de 0,1 até 60000 psia e o picnômetro Accupyc II 1340 (Micromeritics). A porosidade do AFCI foi determinada com a Equação 28.

$$\varepsilon_p = 1 - \left(\frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right) \quad (28)$$

4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS

A Figura 8 mostra o aspecto dos 5 materiais investigados nos estudos de adsorção e fotocatalise.

Figura 8. Suspensões de OG (a), OG/Fe₃O₄ (b) e OG/ α Fe₂O₃(c) e partículas de *Sargassum* lavadas à esquerda (d) e resíduo após extração de alginato à direita (e).



Fonte: adaptado de Nascimento Júnior *et al.*, (2023) (a), (b) e (c) e Nascimento Júnior (2019) (d) e (e).

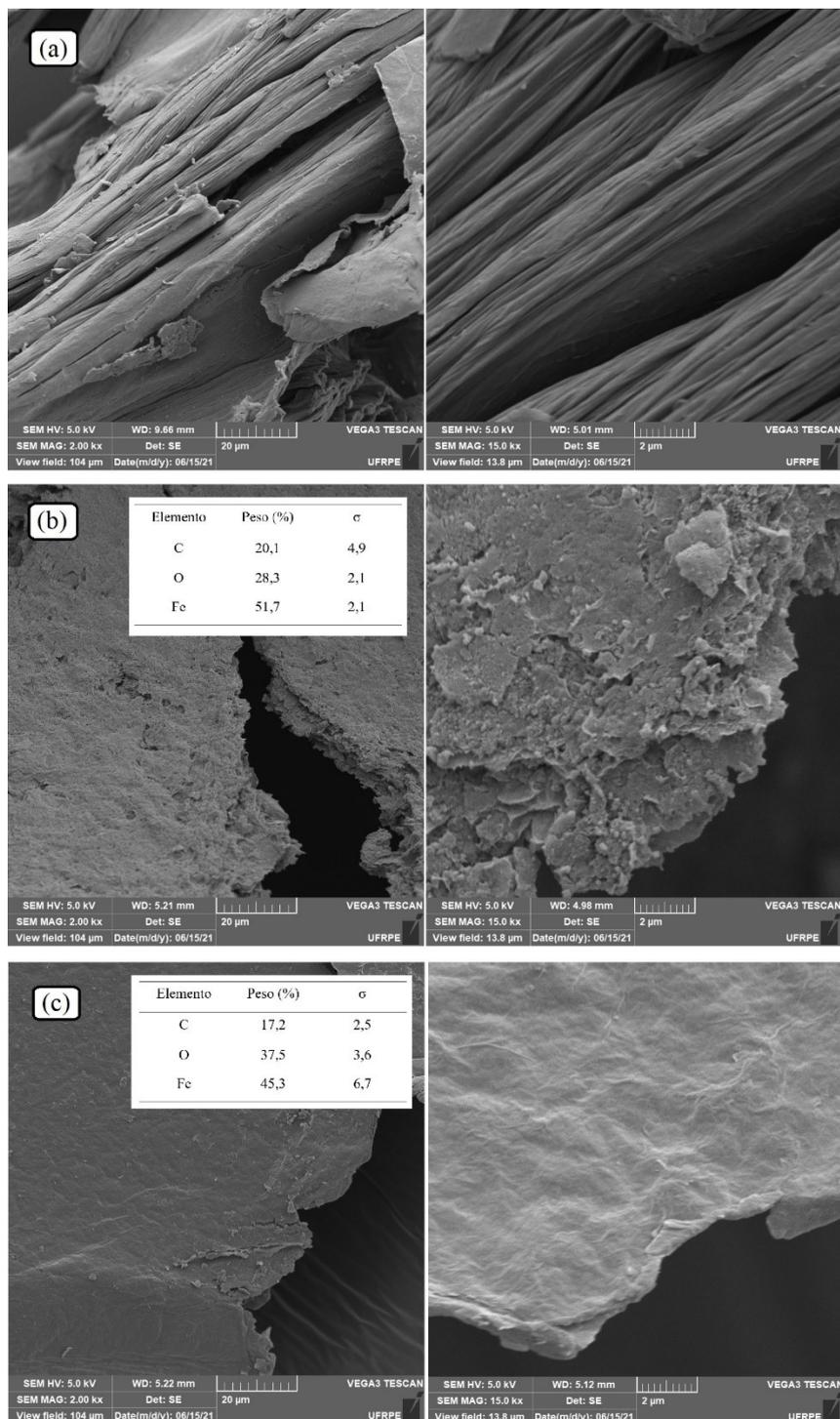
No desenvolvimento do nanocompósito de OG com magnetita, diversos métodos estão descritos na literatura (CHAI *et al.*, 2021; MOLAEI, 2021). Por ser ferromagnético, esse material tem sido amplamente empregado visando a posterior separação do material em suspensão, já que o OG é bastante hidrofílico. O método utilizado nesse trabalho foi a co-precipitação de íons Fe²⁺/Fe³⁺ em meio básico adaptando a utilização de NaOH. A decoração de OG com hematita, por sua vez, é menos abordada na literatura e a maioria dos métodos envolve a redução do OG por aplicar métodos térmicos e químicos (CHEONG *et al.*, 2018; MUTHUKRISHNARAJ *et al.*, 2014; SAHIB *et al.*, 2017). SINGH *et al.* (2019) reportam o emprego de um método sonoquímico com FeCl₃ na produção de hematita. Uma alternativa simples consiste na decomposição térmica do Fe(NO₃)₃, empregada por Guo e colaboradores (2013 e 2017). Esse método foi adaptado mudando a proporção Fe:OG para 3:1 (m/m) e não utilizando a ureia.

Neste capítulo são discutidas as análises de caracterização dos materiais decorados com óxidos de ferro (OG/Fe₃O₄ e OG/ α Fe₂O₃) e as mudanças ocorridas na decoração em comparação ao OG. Ao final do capítulo, conclusões são estabelecidas acerca da estrutura e propriedades dos três materiais. Quando oportuno, os resultados de análises de caracterização dos materiais à base de alga são devidamente referenciados no texto.

4.1 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO ELEMENTAR

A Figura 9 apresenta as micrografias eletrônicas para os nanocompósitos de OG.

Figura 9. Microscopias eletrônicas para o (a) OG (b) OG/Fe₃O₄ (magnetita) e (c) OG/ α Fe₂O₃ (hematita) nas ampliações de 2000x (à esquerda) e 15000x (à direita) com respectivos resultados da análise de composição centesimal de EDS.



Nas duas primeiras micrografias (Figura 9a) é possível observar a morfologia característica do OG, uma superfície lisa estruturada em camadas. As folhas podem ser vistas empilhadas ou dobradas juntas, aspecto característico dos materiais gráfiticos observado em macroescala devido a interação entre as folhas de OG (BAPTISTELLA *et al.*, 2020, CHEONG *et al.*, 2018; DENG *et al.*, 2013).

Para ambos os materiais decorados com Fe_xO_y (Figuras 9b e 9c), é possível observar mudanças consideráveis na estrutura de camadas do OG. Na Figura 9b pode ser notada a presença dos cristais de magnetita ancorados sobre o OG corroborando os resultados da análise de EDS, que demonstram alto teor de Fe na superfície do material (51,7%). Como esperado na decoração, a superfície do OG se apresentou mais rugosa com a presença de $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$. Esse resultado pode indicar a presença dos cristais entre as camadas do OG, o que pode interferir no empilhamento das mesmas e favorecendo as propriedades hidrofóbicas do material. Esta pode ser verificada pela facilidade de sedimentação do material em suspensão.

Na Figura 9c ainda é possível observar na maior magnificação, mesmo que não claramente, a presença de alguns bastões de hematita sobre a superfície do OG e a ausência de cristais esféricos, que seriam relativos à fase gama do Fe_2O_3 (maghemita). Mutukrishnaraj *et al.* (2014) conseguiram observar o comprimento e a forma clara dos bastões somente com micrografias à 50000x, o triplo da magnificação apresentada na figura. $\text{OG}/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ se apresenta bem menos rugoso que o $\text{OG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, corroborando as suas propriedades mais semelhantes ao OG, como a coloração e a menor hidrofobicidade levando mais tempo para sedimentar em solução.

A partir da escala das micrografias, o diâmetro médio dos cristais de magnetita não pode ser estimado devido à baixa resolução na escala nanométrica. As análises de MEV não permitem avaliar o tamanho médio dos cristais nesse trabalho devido a sensibilidade de sua escala. Deng *et al.* (2013) reportaram cristais de magnetita com média de 10,8 nm de diâmetro enquanto Shakir *et al.* (2016) encontraram uma variação de 50-70 nm para os cristais de MnFe_2O_3 em OG. Li *et al.* (2014) observaram um aumento da rugosidade das amostras ao aumentar as proporções dos reagentes de Fe na decoração de quitosana. Baptistella *et al.* (2020) observaram grandes conglomerados de Fe_3O_4 na superfície de OG pelo método de co-precipitação de Fe, porém o material tinha apenas 5% de OG m/m.

Para a hematita, Cheong *et al.* (2018) obtiveram resultados para $\text{OGr}/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ com cristais que variavam de 20 a 360 nm. Guo *et al.* (2013) reportaram que as partículas de

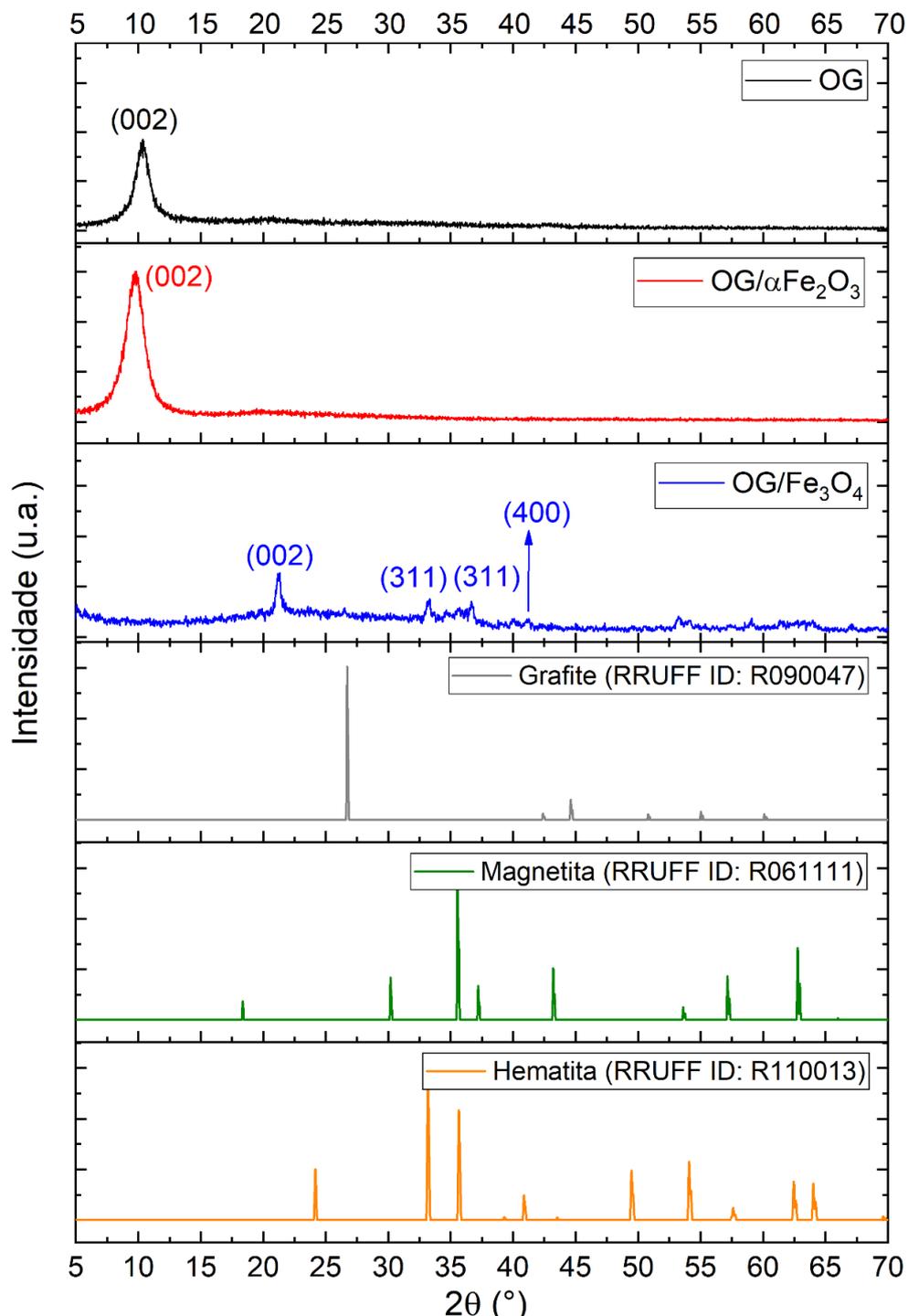
OG cresceram até 20 nm nas bordas das camadas de OG, como também pode ser observado na Figura 8c. Santos *et al.* (2017) estimaram cristais de 46 nm pela equação de Scherrer entre as camadas de OG.

De acordo com os resultados das análises de EDS é possível observar a ausência de impurezas no material. Ainda pelos resultados da análise, nota-se que o teor relativo de Fe é em torno de 50% em ambos nanocompósitos, o que pode favorecer o processo Fenton e a estabilidade mecânica e térmica do material. O mapeamento dos sinais relativos à Fe nas micrografias de ambos os nanocompósitos demonstrou distribuição homogênea do ferro sobre a estrutura do OG.

4.2 ESTRUTURA CRISTALINA

Para avaliar a estrutura cristalina dos materiais, difratogramas de raios X dos nanomateriais foram obtidos e comparados aos padrões de difratometria da base de dados RRUFF exibidos pelo grafite (R090047), magnetita (R061111) e hematita (R110013) na Figura 10.

Figura 10. Difratomogramas de raios X para os nanomateriais OG, OG/Fe₃O₄ (magnetita) e OG/αFe₂O₃ (hematita) e padrões difratométricos para o grafite, magnetita e hematita.



Os resultados observados na Figura 10, indicam que a oxidação do grafite pode ter ocorrido com sucesso na formação do OG. O grafite exibe um pico em aproximadamente $2\theta = 26^\circ$ referente ao seu principal plano basal (002) e dois picos em $2\theta \approx 44^\circ$ (101) e 54° (004) características da sua estrutura cristalina (ARAUJO *et al.*, 2018a; NASCIMENTO *et al.*, 2019). Abd-Elhamid *et al.* (2018) observaram o processo de

oxidação do grafite ao longo do tempo. À medida que ocorre a inserção dos grupos oxigenados (carboxila, carbonila, hidroxila e epóxi) e o material se torna mais hidrofílico, permitindo a intercalação de moléculas de água entre as camadas, o pico do plano basal de grafite (002) em $2\theta \sim 26^\circ$ começa a diminuir de intensidade à medida que dois picos surgem na região entre $9-11^\circ$, até que com o passar do tempo esses picos se tornam intensos e largos até formar um único pico correspondente a uma estrutura de óxido de grafite altamente ordenada. Na Figura 10 pode ser observado um pico em $2\theta = 10,3^\circ$ com um espaço intercamadas referente à $d=0,85$ nm, similar a outros trabalhos encontrados na literatura utilizando a Lei de Bragg (LEBRON *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2018).

O difratograma de OG/ α Fe₂O₃ apresentou resultados semelhantes aos reportados por Guo e colaboradores (2013) na decomposição térmica do nitrato de ferro III. A funcionalização com os cristais de hematita promoveu uma magnificação no distanciamento das camadas de OG, resultado refletido no decréscimo do plano basal de $10,3^\circ$ para $9,8^\circ$ e aumento de $d = 0,90$ nm. Nenhum pico pode ser observado para $32,9^\circ$ (104), $35,6^\circ$ (110), $40,7^\circ$ (113), $49,3^\circ$ (024), $53,8^\circ$ (116), $62,3^\circ$ (214) e $63,9^\circ$ (300) referentes à hematita e em (220), (311), (222), (400), (511) e (440) para a maghemita, fase gama do Fe₂O₃ (FENG *et al.* 2018; MELNILKOV *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2017). Um sinal amplo e fraco em $2\theta = 19,9^\circ$ pode possivelmente ser associado ao OG reduzido ou à fase ortorrômbica da hematita (012).

Acredita-se que cristais de hematita estejam intercalados entre folhas de OG em função da interação Fe-O-C interagindo com os grupos oxigenados. Dessa forma, os sinais característicos de hematita não estão presentes no difratograma. Guo *et al.* (2017) observaram picos fracos para os planos basais (012) e (113) utilizando uma proporção de Fe/OG ~ 25 vezes maior do que a utilizada nesse trabalho. O alto teor de Fe encontrado na análise de EDS pode estar relacionado com a grande diferença do poder de penetração entre as análises de EDS e DRX, indicando que o Fe está presente majoritariamente na superfície do material ou que os cristais de hematita formados foram muito pequenos para serem avaliados pelos raios-X.

Para o OG/Fe₃O₄ a principal mudança observada é o desaparecimento do pico característico do OG em $10-11^\circ$, e o surgimento de um novo pico em $2\theta = 21,2^\circ$. Outros autores reportaram o mesmo comportamento e atribuíram à redução parcial do OG devido as condições fortemente alcalinas da síntese (JALALI, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2022). Esse resultado está de acordo com a hidrofobicidade observada para o material produzido devido à remoção de parte dos defeitos de oxigênio e a mudança de coloração

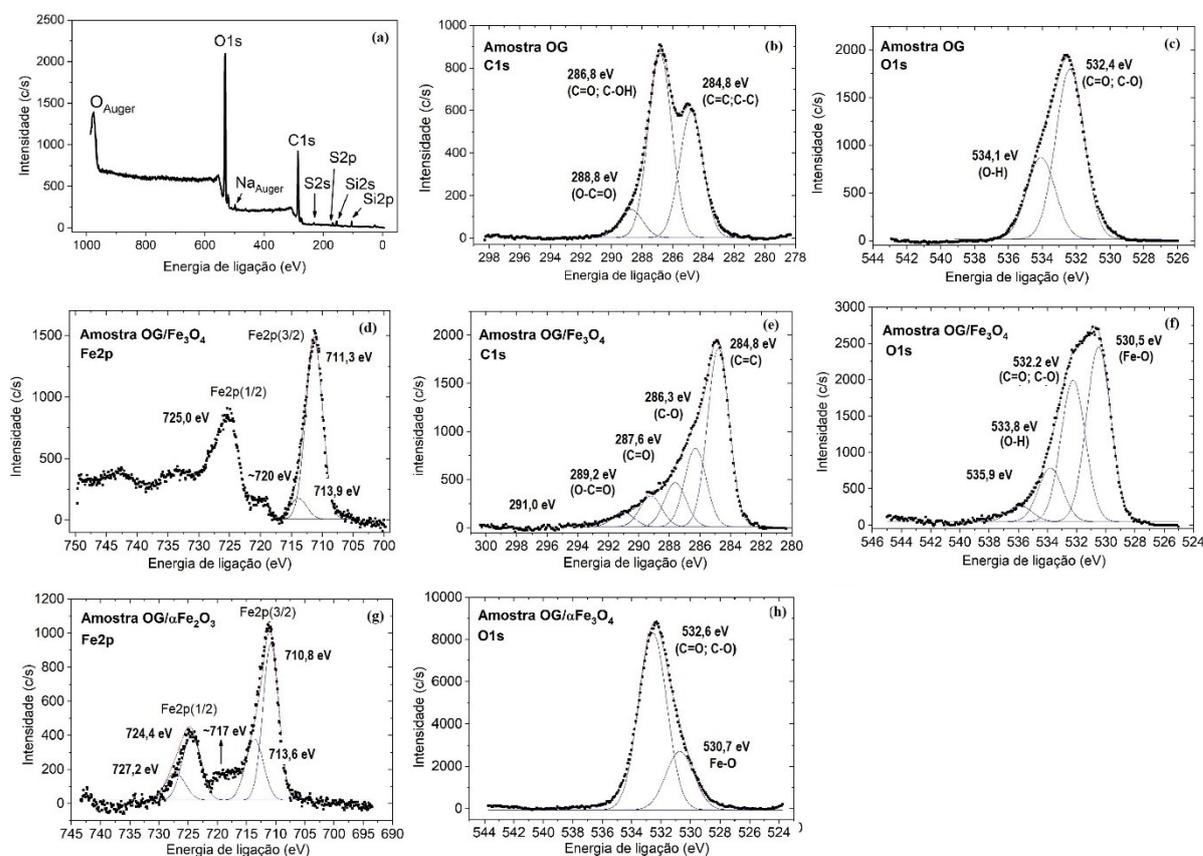
característica do OG (marrom) para a coloração do grafeno reduzido (preta). Essa etapa deve ter ocorrido em função do forte meio básico promovido na reação. A distância entre os planos cristalinos $d = 0,42$ nm é consideravelmente encurtada em função da remoção dos grupos oxigenados. Esse resultado pode indicar que os cristais de magnetita são depositados sobre a superfície do OG e não entre as camadas, em conformidade com a estimativa do tamanho das nanopartículas e com as micrografias, que mostraram os cristais na superfície, aumentando a rugosidade do material diferente do OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Nanopartículas de Fe_3O_4 podem apresentar enfraquecimento significativo dos sinais dos planos cristalinos em $2\theta = 30,14^\circ$ (220), $35,36^\circ$ (311), $43,10^\circ$ (400), $57,08^\circ$ (511) e $62,60^\circ$ (440), como reportado por Zhang *et al.*, (2018), em função do ordenamento limitado das nanofolhas de OG e os espaços interlamelares diversos em função da deposição do óxido de ferro. Chai *et al.* (2017; 2020) encontraram difratogramas com ausência dos picos nas fases características da magnetita e justificaram esse fato com a baixa concentração de nanopartículas de Ferro. Também foi reportada a redução parcial do OG, indicando a interação entre os dois materiais. Chen *et al.* (2020) utilizaram temperaturas de síntese de 85°C e diferentes proporções Fe/OG (2,5-20) e obtiveram difratogramas híbridos com aumento da intensidade dos picos de magnetita à medida que a proporção de Fe aumentava. A diferenciação dos sinais de 311 na Figura 10 podem indicar a formação de uma certa quantidade de maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$).

4.3 GRUPOS FUNCIONAIS E ESTADOS DE OXIDAÇÃO

Para investigar a composição química dos materiais, espectros de XPS foram obtidos para os níveis nucleares de C 1s, O 1s e Fe 2p, demonstrados na Figura 11.

Figura 11. Espectro fotoeletrônico de raios-X amplo para os materiais de OG (a) e espectros de nível nuclear para OG-C1s (b), OG-O1s (c), OG/Fe₃O₄-Fe2p (d), OG/Fe₃O₄-C1s (e), OG/Fe₃O₄-O1s (f), OG/ α -Fe₂O₃-Fe2p (g), OG/ α -Fe₂O₃- O1s (h).



Na Figura 11a podem-se observar os picos característicos de carbono e oxigênio, além dos picos de enxofre, reportados em outros trabalhos como impureza residual do processo de oxidação (DENG *et al.*, 2013; LEBRON *et al.*, 2020). Na deconvolução do sinal de C1s (Figura 11b) para o OG podem-se observar um pico principal, responsável pelas interações de carbono com oxigênio, apresentando um sinal intenso em 286,8 eV associados às ligações epóxi e alkóxi, e um sinal fraco respectivo as carboxilas em 288,8 eV (MOULDER *et al.*, 1992). Outro sinal significativo em 284,8 eV é respectivo aos domínios sp^2 e sp^3 do OG. Na Figura 11c, podem-se observar as interações de carbono com oxigênio em pico mais intenso característico em 532,4 eV e em 534,1 eV da interação com hidrogênio. Alguns trabalhos reportam um terceiro pico em torno de ~ 530 eV relacionado as quinonas (CHAI *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2020; SINGHAL *et al.*, 2020).

Para o compósito OG/Fe₃O₄, é possível observar (Figura 11d) os picos em 711,3 e 713,9 eV relativos ao estado de transição energético Fe2p (3/2). Em 725,0 eV observa-se o estado relativo a Fe2p(1/2) em um pico bem definido, corroborando a decoração

(Figura 11d). Embora o pico intenso característico em 711,3 eV seja referente à goetita pura (αFeOOH) (MOULDER *et al.*, 1992), os outros trabalhos também reportaram um deslocamento do pico característico de Fe_3O_4 de 708,2 eV para 711-712 eV (CHAI *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2020; DENG *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2018). Zhang e colaboradores (2018) associaram o pico satélite em ~ 720 eV relacionado a maghemita formada na oxidação da magnetita, correspondendo ao presença de Fe^{3+} na estrutura.

Na Figura 11e pode-se notar uma redução significativa na intensidade do sinal de grupos alkoxi e epóxi com a decoração de magnetita, o que sugere a interação dos átomos de Fe com oxigênio, reportada em outros trabalhos. É possível observar inclusive a separação dos picos relativos a C-O e C=O, o que sugere que a interação do óxido de ferro seja mais significativa com C=O. Na Figura 11f observa-se o pico intenso surgido da interação Fe-O (530,5 eV), corroborando a interação que participa na fixação dos cristais entre as intercamadas de OG encontradas também por Chen *et al.* (2020) e Chai *et al.* (2020). Diferente de outros trabalhos (CHAI *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2020; DENG *et al.*, 2013), a decoração com magnetita não ocasionou uma diminuição na intensidade do sinal das ligações de alkóxi e epóxi em O1s, porém deslocou o pico relativo a O-H.

Para o compósito OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 11g) o pico intenso em 710,8 eV corrobora a formação de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (MOULDER *et al.*, 1992). O pico satélite em ~ 717 eV corrobora a presença de Fe^{3+} (GUO *et al.*, 2017). Na Figura 11i observa-se um pico menos intenso que em Fe_3O_4 , característico da interação de óxido de ferro com OG (MOULDER *et al.*, 1992) e apenas um segundo pico é observado para O1s, indicando um nível menor de interação entre os cristais de hematita com os grupamentos oxigenados de OG.

A Tabela 9 mostra as estimativas atômicas obtidas a partir dos espectros de XPS utilizando a área do pico, a área da seção de choque para a transição entre os picos, o livre caminho médio inelástico e a transmissão do analisador para cada energia.

Tabela 9. Composição elementar superficial ($d=20$ Å) dos materiais de OG de acordo com espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

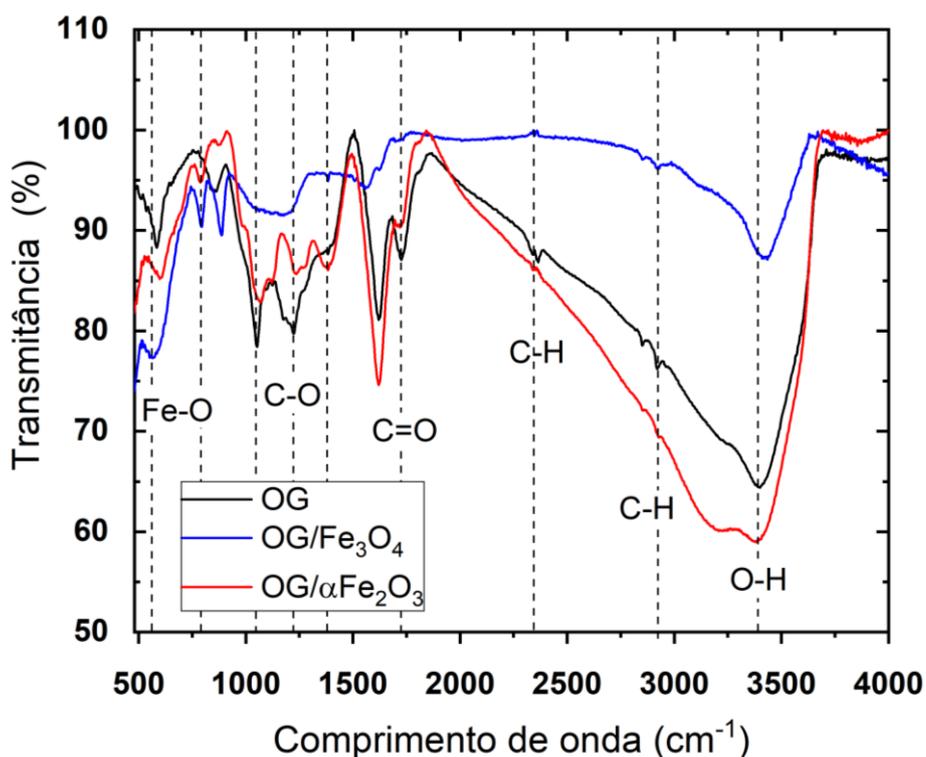
Elemento (composição atômica %)	OG	OG/ Fe_3O_4	OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
C	85,1	61,2	63,0
O	14,9	34,4	33,0
Fe	-	4,4	1,0

Os resultados semi-quantitativos obtidos pelo XPS não são comparáveis aos resultados obtidos pelas análises de EDS e DRX, pois são relativos a uma camada superficial cerca de 500 vezes mais espessa que nas análises de EDS (apenas 20 Å), explicando a divergência entre os valores da Tabela 9 e da Figura 9. As análises de DRX e EDS são baseadas na penetração de raios X através dos materiais, enquanto que o XPS se baseia na interação dos materiais com fotoelétrons, que tem um poder de penetração muito menor. Para avaliar as propriedades superficiais do material, a análise de EDS pode ser mais pontual para o processo de adsorção, já que o diâmetro de poros dos adsorventes normalmente varia de 50-1000 Å.

De acordo com a Tabela 9, pode-se observar que a relação O/C aumenta de ~0,2 para ~0,5 devido à presença dos cristais de Fe_xO_y . Liu *et al.* (2018) encontraram 4,65% do teor de Fe em análises de XPS na preparação de OG/ Fe_3O_4 por um método verde hidrotérmico. O percentual mais baixo de Fe para OG/ αFe_2O_3 corrobora os resultados do DRX confirmando que a hematita deve estar principalmente entre as camadas de OG enquanto que a magnetita foi ancorada na superfície do OG.

Para corroborar a presença dos grupos funcionais observados e de grupamentos químicos específicos, as amostras foram submetidas à análise de espectroscopia de infravermelho (Figura 12).

Figura 12. Espectros de infravermelho para o OG, OG/ Fe_3O_4 e OG/ αFe_2O_3 .



A Figura 12 corrobora a oxidação do grafite demonstrando um espectro tipicamente característico de OG, marcado pelo conteúdo oxigenado. As bandas intensas e finas em 1051,7, 1172,3 e 1123,3 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento e dobra das ligações C-O (alcóxi), C-O-C (epóxi) e C-OH (carbonila) do OG, respectivamente (CHEONG *et al.*, 2018; FENG *et al.*, 2018; GHAVAMI *et al.* 2014; GUO *et al.* 2013). Os picos intensos observados em 1384,79 e 1727,0 cm^{-1} são associados em outros trabalhos aos estiramentos das ligações C-O e C=O da carboxila (ETALE *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2017). Abd-Elhamid *et al.* (2018) monitoraram a oxidação do grafite por espectroscopia de FTIR e observaram que esses grupos foram os últimos a serem formados, após a formação de hidroxilas, éteres e carbonilas, nessa ordem.

Em 1620,2 e 861,3 cm^{-1} são vistos picos intensos que podem estar relacionados à vibração da ligação C=C da rede esquelética de carbonos sp^2 (porção não-oxidada) ou o primeiro à vibração da ligação O-H da água (GHAVAMI *et al.* 2014; NASCIMENTO *et al.* 2019). Na região de $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$ pode-se observar uma banda fraca, associada à vibração da ligação C-H (ABD-ELHAMID *et al.*, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2018b). Em 2847,9 e 2913,1 cm^{-1} foram reportados os sinais referentes a vibração simétrica da ligação C-H (sp^3). (JALALI *et al.*, 2019). Na região 3250-3600 cm^{-1} , um pico amplo e muito intenso caracteriza o estiramento e a flexão da ligação O-H de moléculas de água adsorvidas na superfície, corroborando as propriedades hidrofílicas do material. O efeito de superposição desse sinal sobre os picos referentes as vibrações de deformação de C-O (3428 cm^{-1}) e do estiramento das vibrações O-H (2500 cm^{-1}) em hidroxilas é frequentemente destacado na literatura (NASCIMENTO *et al.* 2019). A presença dos picos intensos nas regiões de 583,7 e 1620,2 cm^{-1} indica que o OG não foi reduzido (CHEONG *et al.*, 2018) em conformidade com os resultados discutidos anteriormente.

Os espectros de OG/ Fe_3O_4 e OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentaram, respectivamente, grande e pouca variação com relação ao primeiro material, ratificando as análises anteriores. As três principais diferenças a serem destacadas são o aumento da intensidade na região de 560-590 cm^{-1} , que corresponde à vibração das ligações Fe-O, apontando para o sucesso da síntese do material desejado (FENG *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2019), as mudanças na região das ligações C-O e da banda característica da ligação O-H presente na umidade do material. Essas três diferenciações podem ser observadas diferirem mais pronunciadamente em reação ao OG puro para o OG/ Fe_3O_4 em comparação ao OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ e está em conformidade com as características macroscópicas de cor e hidrofobicidade observadas para os materiais.

Os sinais das ligações C-O em grupos alcóxi, epóxi e hidroxila estão presentes nos dois materiais decorados, embora a intensidade de transmitância tenha sido muito enfraquecida para o OG/Fe₃O₄ e mais semelhante ao OG em OG/ α Fe₂O₃. Resultado similar foi observado para os grupos carboxila (C=O e C-O) em ~1720 e ~1384 cm⁻¹. Outros trabalhos reportaram o mesmo efeito (GHAVAMI *et al.*, 2014; GUO *et al.* 2013; 2017), diferente de Li *et al.* (2019) que observaram a magnificação da intensidade dos grupos oxigenados ao sintetizar OG/Fe₃O₄ por um método eletroquímico. O deslocamento e a intensidade dos picos são influenciados pelo ambiente de coordenação dos grupos funcionais, indicando a interação dos óxidos de ferro com esses grupamentos.

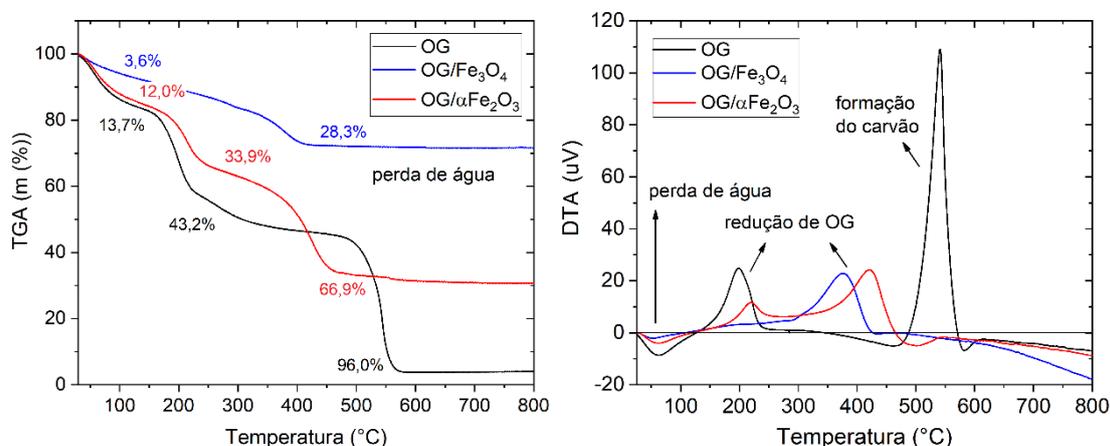
Alguns picos relativos aos grupamentos oxigenados em OG foram deslocados, como o pico da ligação C-OH (1223,2 cm⁻¹) deslocado para 1237,4 cm⁻¹ em OG/ α Fe₂O₃. Guo *et al.* (2017) associaram o mesmo ao estiramento da ligação C=O dos grupamentos carboxila, observado em 1726 cm⁻¹ no OG, devido à interação do óxido de ferro com os grupos carboxilas. A intensificação da banda em 598,1 cm⁻¹ corrobora esse resultado como relativa ao estiramento de Fe-O conectado a -COO-. Esses resultados sugerem que a hematita e a magnetita se conectam ao COO⁻ nas arestas de OG. Os picos se intensificam na região de 600-700 e 850-890 cm⁻¹ em maior grau para OG/Fe₃O₄ e em menor grau para OG/ α Fe₂O₃, corroborando os resultados encontrados no XPS para a interação Fe-O com grupos oxigenados do OG. Lebron *et al.* (2020) associaram o surgimento de um pico intenso e fino em 814 cm⁻¹, como o que aparece somente em OG/Fe₃O₄ (Figura 4.5) à interação do ferro com as hidroxilas do OG (Fe-OH).

Os dois picos na região de 2900 cm⁻¹ foram conservados em ambos os materiais. Em ambos os materiais de ferro, é possível observar o pico amplo relativo à ligação O-H na região ~3400 cm⁻¹, característico dos materiais de OG, embora muito menos intenso na magnetita. Esse resultado está em conformidade com as observações visuais de separação dos materiais em suspensões aquosas, sendo o OG/Fe₃O₄ aquele que exhibe maior hidrofobicidade. De forma geral, pode-se concluir que de acordo com as espectroscopias que ambos os materiais sintetizados apresentaram bandas características dos precursores e corroboraram o sucesso da decoração, podendo indicar que o produto final terá as propriedades combinadas dos mesmos.

4.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS E TÉRMICAS

A Figura 13 apresenta os dados acerca da decomposição térmica dos materiais entre 30 e 800 °C.

Figura 13. Decomposição térmica de OG, OG/Fe₃O₄(magnetita) e OG/ α Fe₂O₃ (hematita) por análise termogravimétrica.



Como pode ser observado na Figura 13, o OG e o OG/ α Fe₂O₃ apresentam três degraus que podem ser distinguidos enquanto que o OG/Fe₃O₄ não apresentou degraus definidos, havendo uma etapa de perda de massa significativa até 400 °C, seguida de uma taxa de perda de massa quase nula. Para os três nanomateriais ocorre uma significativa perda de massa até 100 °C, acompanhada por um pico com concavidade para cima na análise de DTA, indicando a absorção de energia. Esse processo endotérmico está associado à remoção de moléculas de água oclusas no material e representou 13,7, 12,0 e 3,6% nas massas de OG, OG/ α Fe₂O₃ e OG/Fe₃O₄, respectivamente. A perda de água acompanha a absorção de energia 2 vezes menor pelo OG/Fe₃O₄ que em OG/ α Fe₂O₃, indicando o menor conteúdo de umidade no material.

No estágio seguinte, 29,5% da massa de OG foi consumida entre 100-240 °C, acompanhando um pico com concavidade para baixo em aproximadamente 190 °C, indicando um processo exotérmico com considerável liberação de energia. Esse processo é referenciado na literatura como a redução do OG devido à liberação dos grupos funcionais oxigenados (ARAÚJO *et al.*, 2020). Lebron e colaboradores (2020) encontraram 33% de perda de massa nessa etapa.

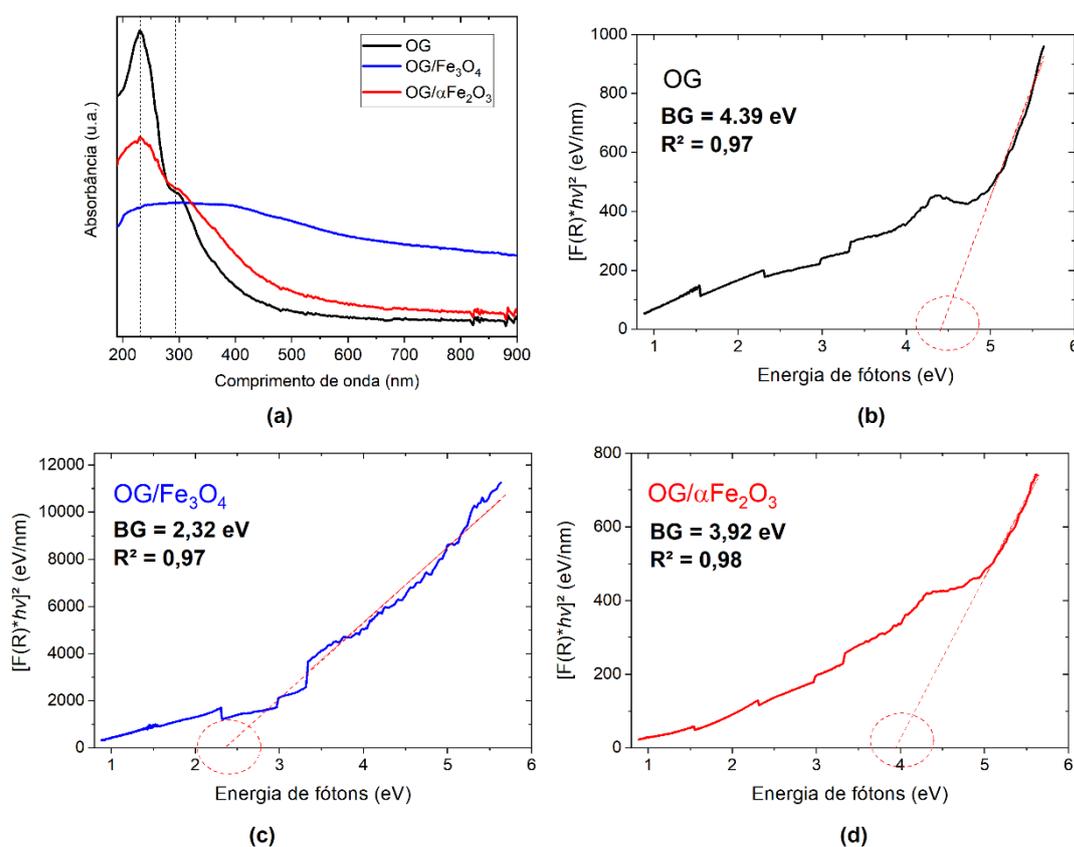
Nos materiais decorados com Fe_xO_y é possível observar o retardamento da redução de OG, ocorrendo a temperaturas mais elevadas, porém com liberação da ordem de 25 μ V, assim com o OG. Esses resultados corroboram a interação de Fe com os grupos oxigenados do OG. A perda de massa dessa etapa foi de 25% para o OG, enquanto que ela corresponde a cerca de 55% da massa de OG/ α Fe₂O₃, de acordo com os resultados

apresentados anteriormente que demonstraram não ter havido redução na decoração de OG com hematita.

O último degrau ocorre na decomposição térmica do OG ocorre entre 490-570 °C, representando 39,4 % da perda de massa, acompanhado de uma grande liberação de energia do processo de combustão da estrutura do carbono basal e formação do carvão (ARAÚJO *et al.*, 2020; LEBRON *et al.*, 2020; NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2021b). Ao final dos ensaios, 96,0% da massa de OG foi decomposta termicamente até 800 °C em comparação ao 28,3 e 69,3% dos materiais decorados. A decoração com Fe_xO_y pode melhorar a estabilidade térmica do material, o que confirma as interações Fe-O-C, e pode retardar a redução do material frente ao aquecimento (NGUYEN e JUANG, 2019).

Para avaliar as propriedades óticas dos materiais de OG, foram realizadas análises de espectroscopia de UV-visível no modo absorvância e no modo reflectância, esta última tratada pelo método de Kubelka-Munk (Figura 14).

Figura 14. Espectro de absorção no UV-visível (a) e espectros DRS convertidos com o método de Kubelka-Munk sobre o método de Tauc $[(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)]$ para o OG, OG/ Fe_3O_4 (magnetita) e OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) (b,c e d, respectivamente).



Na Figura 14(a) é possível observar o espectro de absorbância característico do OG com o pico de absorbância máxima na região de 230 nm, relacionado a transição π - π^* das ligações C=C e um braço em ~ 295 nm relacionado à transições n - π^* das ligações C=O (NASCIMENTO *et al.*, 2019). Abd-Elhamid *et al.* (2018) investigaram a absorção de energia no UV-visível durante o processo de oxidação do grafite e observaram que à medida que o grafite é oxidado, o pico correspondente às ligações C=O se torna mais forte e pode sobrepor o pico em 230 nm. Esse resultado reforça que o material não deve ter sido oxidado em excesso e nem reduzido, sendo que uma porção dos anéis aromáticos do grafeno são conservados, bem como os grupos carbonila e carboxila, cuja transição n - π^* requer níveis mais altos de energia (CHEONG *et al.*, 2018; SHAKIR *et al.*, 2016).

Para o OG/Fe₃O₄ é possível observar um pico amplo de absorção entre 200-400 nm, porém não há um decréscimo acentuado na região do visível. Esse fato está associado à presença de uma ferrita (MFe₂O₄, em que M representa um metal), material que apresenta naturalmente um sistema de deslocalização de elétrons entre Fe³⁺ e Fe²⁺ facilmente induzido entre 400-800 nm (SHAKIR *et al.*, 2016). Baptistella *et al.* (2020) reportaram espectros semelhantes na região do visível, porém sem os picos acentuados na região do UV. Esse resultado foi associado à presença de OG na proporção de apenas 5% do material (m/m). Sendo assim, a decoração de magnetita estende a absorção do material híbrido na faixa do UV-visível, sendo uma característica bastante interessante para processos fotocatalíticos.

O mesmo não ocorre de forma tão acentuada para o OG/ α Fe₂O₃, que apresenta um espectro de absorção muito semelhante ao OG com baixa absorção na região do visível. Isso ocorre porque o sistema romboédrico do Fe₂O₃ possui apenas Fe³⁺ com coordenação octaédrica, cada centro de Fe ligado a seis ligantes de oxigênio, favorecendo em menor grau um sistema de deslocalização de elétrons (MAGALHÃES, 2008; OLIVEIRA, 2018). Guo *et al.* (2017) obtiveram um considerável aumento da absorção de OG/ α Fe₂O₃ na região do visível utilizando uma proporção de Fe quase 30 vezes maior que a deste trabalho na síntese do material. Os autores associaram esse resultado à formação de ligações Fe-O-C da interação dos materiais, sugerida nos resultados de XPS e FTIR. As análises de UV-vis foram feitas com suspensões muito diluídas a concentrações diversas e o valor absoluto de absorbância não pode ser comparada entre as amostras.

As análises de DRS foram feitas com os filmes secos de OG e OG/ α Fe₂O₃ e com o pó de OG/Fe₃O₄. Nos espectros de reflectância difusa convertidos pela função Kubelka-Munk, pode-se observar a estimativa do *Band-Gap* (BG) dos materiais pelo método de

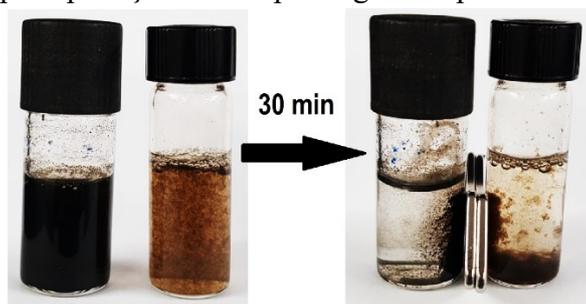
Tauc. Uma redução nos valores do BG de OG de 4,39 eV para 3,92 eV em OG/ α Fe₂O₃ e 2,32 eV em OG/Fe₃O₄ foram observadas, reiterando os resultados obtidos na espectroscopia de UV-visível. Saravani *et al.* (2019) também observaram uma considerável redução do band-gap de TiO₂ decorando o material com uma ferrita (NiFe₂O₄). Muthukrishnaraj e colaboradores (2014) encontraram um alongamento da região de absorção para nanobastões de α Fe₂O₃ quando decorados com uma pequena quantidade de OGr. Nguyen e Juang (2019) explicaram que as ligações entre Fe-O-C no material decorado aumentam a capacidade de absorção de radiação luminosa.

Esses resultados indicam um estreitamento do *band-gap* de OG com óxidos de ferro, favorecendo as propriedades fotocatalíticas dos materiais permitindo, em teoria, a utilização de radiação equivalente ou mais energética que UV-B para OG/ α Fe₂O₃ ($\lambda \leq 316$ nm) e radiação na faixa do visível, como luz solar natural ou lâmpadas LED para o OG/Fe₃O₄ ($\lambda \leq 534$ nm). O menor *band-gap* também indica a menor capacidade de recombinação h⁺/e⁻, que corrobora a função do OG como carregador de elétrons excitados dos óxidos de ferro (ZHANG *et al.*, 2020), como esquematizado na Figura 4.

4.5 CONSIDERAÇÕES ACERCA DA SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS

As análises de caracterização confirmaram o sucesso da oxidação de grafite pelo método proposto e a decoração dos óxidos de ferro desejados na superfície dos materiais. A decoração de Fe_xO_y melhorou a estabilidade química, propriedades ópticas, mecânicas e térmicas mais desejáveis aos processos de adsorção e fotocatalise. Os resultados também corroboram o comportamento extremamente hidrofílico e dispersível do OG, não sedimentando mesmo após centrifugação, e OG/Fe₃O₄ sendo mais hidrofóbico e escuro que OG/ α Fe₂O₃. O material decorado com magnetita exibe um ferrimagnetismo notadamente maior que o material com hematita à temperatura ambiente quando submetidos a um campo magnético aplicado por um ímã de nióbio (Figura 15). Ao secar, os materiais de OG e OG/ α Fe₂O₃ formam filmes lisos, enquanto que OG/Fe₃O₄ seca na forma de grandes grânulos, devido a sua rugosidade (Figura 9).

Figura 15. Suspensões de OG/Fe₃O₄ (preta) e OG/αFe₂O₃ (marrom) ao serem agitadas (à esquerda) e após aplicação de campo magnético por 30 minutos (à direita).



Segundo Baptistella *et al.* (2019) e Chai *et al.*, (2021), o crescimento dos cristais é uma etapa fundamental na decoração do OG com os óxidos de ferro. A velocidade de agitação influencia no tamanho da partícula pois aumenta a área de contato e fluxo de oxigênio, e por consequência, reduz o tamanho do cristal e estreita a distribuição de poros. Velocidades de agitação lentas até o repouso podem favorecer a etapa de oxidação do hidróxido de ferro influenciando no crescimento dos cristais na da fase sólida. A temperatura também desempenha papel fundamental na cristalização, fornecendo a energia necessária para difundir os íons Fe³⁺ entre as camadas de OG por atração eletrostática (FENG *et al.*, 2018) e nas etapas de nucleação e crescimento radial do cristal para aumentar o grau de cristalinidade (SINGH *et al.*, 2019). Dito isso, algumas sugestões podem ser propostas nas rotas de síntese para fins específicos, a saber:

- O tempo das reações de nucleação e de crescimento dos cristais de Fe_xO_y pode ser diminuído visto que os ambos os cristais apresentaram tamanhos médios mais de 10 vezes maiores que outros trabalhos da literatura. Ghavami *et al.* (2014) empregaram uma etapa de 30 minutos de exfoliação do OG, seguida de agitação por apenas 45 minutos na síntese de OG/Fe₃O₄ por co-precipitação.
- Aumento da proporção de Fe/OG na decoração do OG para aplicação na reação de Fenton. Outros trabalhos da literatura apontaram melhor atividade fotocatalítica com materiais variando de 5-10% de OG na massa do composto (Baptistella *et al.*, 2021; Zubir *et al.*, 2014). Espera-se que maiores teores de ferro confirmem melhorias nas propriedades ópticas e térmicas e do grau de cristalinidade para a fotocatalise.
- Aumento da temperatura de síntese dos materiais para 80 °C (de acordo com Chen *et al.*, 2020 e Cheong *et al.*, 2018) para promover a cristalização dos materiais.

5 INVESTIGAÇÃO DOS NANOMATERIAIS DE OG E PARTÍCULAS DE ALGA MARROM

Neste capítulo foram apresentados os resultados dos ensaios de adsorção e fotocatalise realizados com os 5 materiais descritos na Seção 03 para o tratamento de metais tóxicos e corantes orgânicos sintéticos bem como ensaios cinéticos, de equilíbrio de adsorção, avaliação de eluentes para a regeneração e estudo em ciclos de adsorção e fotocatalise integrada para um cátion metálico e um corante orgânico selecionados. Ao final do capítulo foram discutidos os materiais selecionados para o desenvolvimento do biocompósito AFCI.

5.1 ENSAIOS DE AFINIDADE PARA ADSORÇÃO DE METAIS

Para os ensaios preliminares de adsorção com metais tóxicos, foram simuladas as condições experimentais e gerados os diagramas de especiação dos metais estudados no *software* Hydra/Medusa (Apêndice A). A fim de garantir a presença de Cu e Pb nas formas 2+ em sua totalidade, o pH de trabalho foi definido em 4,5 para as soluções e ajustado com HNO₃ (0,1 M). A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de adsorção com Ni(II), Cu(II) e Pb(II) em sistemas simples e ternários com o pH final das soluções e o teor de Fe lixiviado para os nanomateriais decorados com Fe_xO_y.

Tabela 10. Capacidades de adsorção, pH final e teor de Fe lixiviado em ensaios de adsorção simples e ternário com Cu(II), Ni(II) e Pb(II).

Sistemas simples^a									
Adsorvente^b	Cu (pH₀ = 4,42)			Ni (pH₀ = 4,47)			Pb (pH₀ = 4,50)		
	Q_{eq} (mmol/g)	pH_{eq}	[Fe] (μM)	Q_{eq} (mmol/g)	pH_{eq}	[Fe] (μM)	Q_{eq} (mmol/g)	pH_{eq}	[Fe] (μM)
OG	<LD	3,26±0,01	-	0,46±0,03	3,13±0,01	-	0,09±0,02	3,08 ±0,01	-
OG/Fe₃O₄	0,151±0,004	4,20±0,01	1,28±0,02	0,24±0,01	5,25±0,01	1,4 ±0,1	0,21±0,01	3,92 ±0,04	1,18 ±0,08
OG/αFe₂O₃	0,260±0,007	3,41±0,02	4,20±0,02	0,449±0,007	3,33±0,03	4,6 ±0,5	0,35±0,02	3,15 ±0,01	6,6 ±0,2
SGS	0,485±0,002	5,41±0,07	-	0,457±0,002	6,98±0,01	-	0,548±0,001	5,68 ±0,06	-
RSGS	0,544±0,002	5,5±0,1	-	0,553±0,001	7,06±0,01	-	0,555±0,001	6,31 ±0,07	-
Sistema ternário (pH₀ = 4,48)^a									
Adsorvente	Cu		Ni		Pb		pH_{eq}	[Fe] (μM)	
	Q_{eq} (mmol/g)		Q_{eq} (mmol/g)		Q_{eq} (mmol/g)				
OG	1,0±0,2		ND		0,65±0,02		3,16±0,01	-	
OG/Fe₃O₄	0,236±0,002		0,0080±0,0007		0,249±0,009		3,93±0,02	33,7±0,6	
OG/αFe₂O₃	0,515±0,003		0,288±0,005		0,46±0,04		3,19±0,02	20,4±0,8	
SGS	0,512±0,005		0,160±0,005		0,558±0,001		5,03±0,03	-	
RSGS	0,396±0,001		0,144±0,003		0,496±0,001		4,66±0,02	-	

^aT = 22.9-23.2±0,1°C; Agitação = 200 RPM; t_{eq}=4 h; [Metal]₀ ~ 1,0 mmol/L; doses: [OG]=0,2 mg/mL; OG/Fe_xO_y=1,0 mg/mL; SGS/RSGS=2,0 mg/mL;

^b<LD= Menor que o Limite de Detecção: concentração abaixo dos limites de detecção de FAAS.

De acordo com a Tabela 10, pode-se observar que as capacidades de adsorção em sistemas simples seguem a ordem de afinidade $Ni > Pb > Cu$ em sistemas monometálicos para todos os nanomateriais de OG, a ordem $Pb > Cu > Ni$ para SGS e $Pb \cong Ni > Cu$ para RSGS. Os materiais decorados com Fe_xO_y apresentaram melhores valores para Q_{eq} que o OG puro (Pb e Cu), indicando que a presença dos óxidos de Fe tem influência na remoção desses metais, porém, a Q_{eq} de Ni foi mais alta para OG no sistema simples. As capacidades para o OG decorado com hematita foram em torno de 1,7 vezes maior que as do material decorado com magnetita. Esse resultado corrobora a interação dos grupos de oxigênio na adsorção de cátions metálicos uma vez que foi observado que o OG/ Fe_3O_4 foi parcialmente reduzido e apresentou menor distância entre as camadas.

Para os derivados de Sargassum em sistemas simples, foram obtidas capacidades de adsorção ligeiramente maiores com o resíduo de alga (RSGS), o que pode ser explicado pelo mesmo efeito de íons de metais leves (Ca, Na e Mg, principalmente) coexistentes de ocorrência natural e que são removidos parcialmente no processo de extração do alginato (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; DAVIS; VOLESKY; VIEIRA, 2000). Para SGS, a ordem de afinidade foi $Pb > Cu \approx Ni$ e para RSGS, $Pb \approx Ni \approx Cu$.

Kong *et al.* (2020) reportaram capacidades máximas de acordo o modelo de Langmuir para o OG na ordem $Pb > Ni > Cu$ em sistemas monocomponentes. Cardoso *et al.* (2016) reportaram pela primeira vez ensaios de afinidade com o material RSGS e encontraram a seguinte ordem de Q_{eq} : Cu^{2+} (0,12 mmol/g) > Pb^{2+} (0,05 mmol/g) > Ni^{2+} (0,03 mmol/g) utilizando $pH = 3,5$, $[M]_0 = 1,0$ mM e $[RSGS] = 10$ g/L, que demonstra que a dose de adsorvente era excessiva. Yang *et al.* (2015) demonstraram que Pb^{2+} e Ni^{2+} formariam complexos mais estáveis com o grupo -OH baseados em cálculos da teoria do funcional da densidade. Já Freitas e colaboradores (2019) reportaram que os grupos COOH do alginato desempenharam maior influência na captura de íons Cu^{2+} realizando ensaios de blindagem de grupos funcionais.

Considerando que foi observada a precipitação do OG nas três soluções relacionada ao efeito *salting out*, pode-se imaginar que os íons de Ni e Pb foram aprisionados no plano basal do OG (onde estão os grupamentos hidroxila) e os íons Cu não puderam ser adsorvidos nas margens da estrutura (onde se localizam os grupamentos carboxila) quando as camadas de OG foram reempilhadas. Em razão da alta força iônica nas soluções de cargas metálicas dissolvidas, o OG acaba sendo precipitado. Pode-se esperar que alterando a força iônica da solução maiores capacidades de adsorção podem ser obtidas.

Sobre o pH das soluções, pode-se observar que houve uma diminuição em todos os casos, se comparado ao pH inicial ajustado para os derivados de OG (exceto para Ni-OG/Fe₃O₄). Esses resultados são um indício da presença do mecanismo de troca iônica, onde os cátions metálicos desprotonam os grupamentos carboxila do OG liberando prótons. Lebron *et al.* (2020) reportaram uma queda no pH de amostras de água do rio Paraopeba tratadas com OG na remoção de íons Cu, Fe, Mg, Mn, Ca, Ni e Al. A lixiviação de Fe em OG/Fe_xO_y ocorre na ordem de $\mu\text{mol.L}^{-1}$, o que representa aproximadamente 0,013-0,015% e 0,052-0,081% da massa de Fe em OG/Fe₃O₄ e OG/ α Fe₂O₃, estimados a partir da análise de EDS. A quantidade de Fe lixiviado em OG/ α Fe₂O₃ é de 3,2 a 5,6 vezes maior que OG/Fe₃O₄.

Nos sistemas multicomponente, ainda na Tabela 10, pode-se observar que o as capacidades de adsorção de Ni foram as menores para os derivados de OG e somente OG/ α Fe₂O₃ apresentou Q_{eq} detectável de Ni. Para Cu e Ni, a ordem de afinidade com os materiais foi OG > OG/ α Fe₂O₃ > OG/Fe₃O₄, evidenciando a dependência de OG da força iônica da solução. Uma vez que a força iônica é aumentada pela mistura dos três metais em solução, a soma das capacidades de adsorção dos metais individualmente é maior (1,65 mmol/g) que nos metais individualmente. Esses resultados também são observados em menor grau para OG/ α Fe₂O₃ (1,266 mmol/g comparado com 1,059 mmol/g), mas não para OG/Fe₃O₄. Esses resultados podem estar ligados à heterogeneidade dos sítios ativos e corroboram os resultados discutidos anteriormente de que Pb, Ni e Cu teriam preferência por diferentes ligantes de oxigênio presentes no adsorvente (Pearson 1968a,b; Yang *et al.*, 2015)

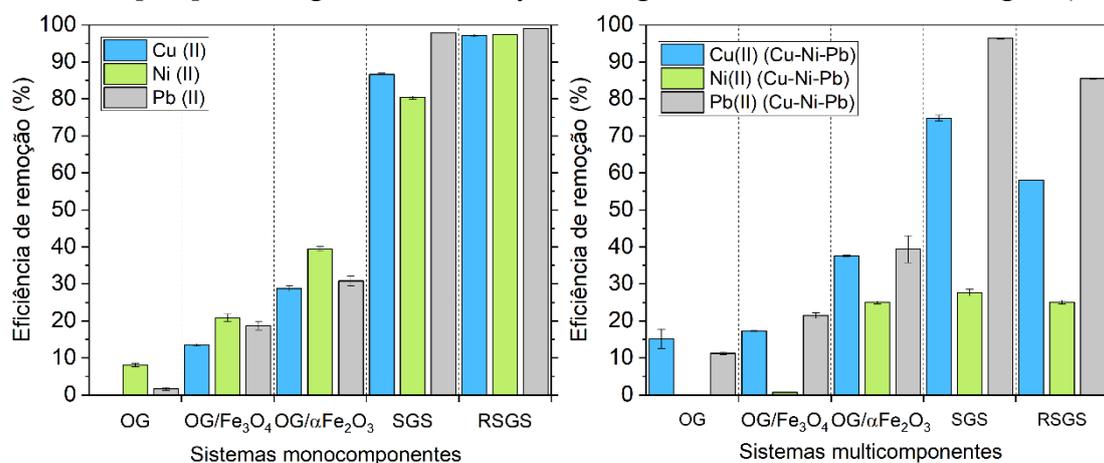
Para os materiais derivados de Sargassum, observa-se a visível redução dos valores de Q_{eq} para o Ni em sistema multimetálico. Adicionalmente, foram observadas capacidades de adsorção menores em RSGS quando comparado a SGS em soluções multimetálicas, indicando a menor disponibilidade de sítios ativos devido à remoção do alginato do biomaterial quando há competição.

As concentrações de Fe após o tratamento indicam uma lixiviação de Fe de 0,36 e 0,23% para o OG decorado com magnetita e hematita. Esses valores são cerca de 25 e 3 vezes maiores que nos ensaios anteriores, respectivamente. A troca iônica entre o Fe²⁺ e Fe³⁺ dos cristais (raios iônicos de 0,73 e 0,64, respectivamente) com os metais poderia ser uma razão para o percentual considerável de 0,36% de lixiviação de Fe da magnetita dados os raios covalentes de Cu²⁺ e Ni²⁺ (0,73 e 0,69, respectivamente). O resultado obtido cerca de 3 vezes maior para a OG decorado com hematita também merece ser

destacado, pois a concentração total de cátions é correspondentemente três vezes maior no sistema multimetálico, o que poderia indicar que os íons também substituem átomos de Fe^{3+} presentes na magnetita ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) e na hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$). Guo e colaboradores (2013) encontraram 6,6% de lixiviação de Fe na remoção de Rodamina B e 4-Nitrofenol utilizando o método similar de preparação para $\text{OG}/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

A Figura 16 apresenta os percentuais de remoção dos sistemas de adsorção de metais.

Figura 16. Remoção de metais em sistemas monocomponente e ternário. ($T = 22.9\text{-}23.2 \pm 0,1$ °C; agitação = 200 rpm; $t = 4$ h; $\text{pH}_0 = 4,42\text{-}4,50 \pm 0,01$; $[\text{Metal}]_0 \sim 1,0$ mmol/L; doses: $[\text{OG}] = 0,2$ mg/mL; $\text{OG}/\text{Fe}_x\text{O}_y = 1,0$ mg/mL; SGS e RSGS = 2,0 mg/mL).



Como pode ser observado na Figura 16, os adsorventes derivados de alga demonstram percentuais de remoção muito superiores se comparados aos materiais de OG, atingindo mais de 80% de remoção para todos os metais em sistemas monocomponente. Ainda em sistemas monocomponente, a ordem de afinidade para os três materiais derivados de OG foi $\text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu}$, sendo o percentual de remoção inferior aos limites de detecção para o Cu com OG. Em sistemas multicomponente, houve um aumento em geral na remoção de Cu e Pb para esses materiais, acompanhado por uma diminuição nos percentuais de Ni comparado à solução monocomponente, comportamento característico de sistemas multimetálico, onde ocorre competição por sítios ativos. Na mistura, os metais competem pelos mesmos sítios ativos e os resultados levam a crer que ocorre o efeito de *overshoot*, onde íons Ni^{2+} adsorvidos são deslocados do sítio ativo pelos íons de Cu^{2+} ou Pb^{2+} novamente para a fase fluida, induzindo o aumento dos percentuais de remoção desses últimos metais (Freitas *et al.*, 2018).

Esses resultados podem ser associados às propriedades desses cátions metálicos. De acordo com Schiewer (1996) a força da interação estabelecida pelos metais e sítios

ativos oxigenados depende basicamente de três parâmetros dos metais: o efeito de hidratação, os parâmetros de ligação covalente e os parâmetros de ligação iônica. O Anexo 1 traz algumas das propriedades importantes para a discussão da afinidade dos metais. Os três cátions metálicos em questão apresentam propriedades muito semelhantes, porém o Ni^{2+} apresenta o menor raio iônico (0,69 Å), o que explicaria o efeito sinérgico na remoção de Cu^{2+} e Pb^{2+} . Os íons de Ni difundem mais rápido entre os sítios ativos, porém como seu parâmetro de ligação covalente (4,99 Å) é consideravelmente menor que a do Cu^{2+} e do Pb^{2+} (6,32 e 6,61 Å, respectivamente), ele é substituído à medida que os outros íons se difundem pela camada limite e chegam até os sítios ativos. Esses resultados são um indício que na adsorção com os materiais de OG, a etapa limitante do processo pode ser a transferência de massa no filme externo (etapa 1), e que a interação adsorvente-adsorbato é de caráter mais forte e próximo do covalente. Essas últimas considerações também estão de acordo com o fato do Pb^{2+} ter exibido em geral, percentuais de remoção ligeiramente maiores que o Cu^{2+} , já que exibe menor eletronegatividade (1,8 < 2,0). Devido ao fato da proximidade das propriedades de afinidade dos metais (Anexo 1), um estudo do comportamento cinético do sistema multimetálico seria necessário para se fazerem mais considerações sobre a competição no processo.

De maneira geral, OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentou maiores percentuais de remoção seguido do OG/ Fe_3O_4 . Os baixos percentuais dos derivados de OG podem estar associados ao efeito *salting-out*, uma vez que foi observada a precipitação do OG puro em todos os sistemas individuais e no sistema multimetálico. Em relação a SGS e RSGS na Figura 16, pode-se observar que os percentuais de remoção foram ligeiramente maiores para o resíduo, e que a ordem de afinidade para ambos os materiais foi de $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Esse resultado está relacionado às propriedades dos metais e à similaridade dos sítios ativos oxigenados característicos nas algas, semelhantes aos do OG, favorecendo a adsorção de chumbo sob a de cobre, e essa sobre a de níquel.

Embora a composição da parede celular de RSGS contenha menor teor de alginato que SGS, os percentuais mais altos podem ser explicados pelo efeito dos íons coexistentes em solução. Ambos os materiais apresentam alto teor de íons metálicos leves $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ (NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2019b), liberados em solução durante o processo de adsorção. A liberação desses íons em solução altera a força iônica da solução e pode suprimir a adsorção em pequeno grau (ZHANG *et al.*, 2021). Esse efeito é observado, portanto, em SGS. A etapa de lavagem ácida no biomaterial foi então empregada para reduzir o efeito dos íons coexistentes nos tratamentos posteriores.

Nos sistemas multicomponentes, pode ser observada a supressão da remoção de níquel, cobre e chumbo, nessa ordem decrescente de grau, em ambos os materiais. Esse resultado corrobora a competição por sítios ativos relatada em trabalhos anteriores (KLEINÜBING *et al.*, 2012; NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2019b). Nenhum dos metais individualmente atingiu maior percentual de remoção em mistura quando comparados aos sistemas monocomponente, indicando que no sistema ternário não há efeitos sinérgicos para o percentual de remoção na presença dos outros contaminantes.

5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES

Para quantificação dos corantes nos ensaios, a espectroscopia de UV-visível foi empregada e curvas de calibração para AT, CV, AM e a mistura dos três corantes variando as concentrações entre 0,001 mM e 0,1 mM foram demonstradas no Apêndice B. Todos os ajustes exibiram $R^2 > 0.95$ e os experimentos foram conduzidos à $C_0 = 0,05$ mM ($C_{0,AT} = 26,72$ mg/L; $C_{0,CV} = 20,40$ mg/L; $C_{0,AM} = 15,99$ mg/L). O Limite Mínimo de Quantificação para os corantes foi ~4% da concentração inicial ($C_{LMQ} = 0,002$ mM), dessa forma, os índices de remoção de cor representados por <96% compreendem o intervalo 96-100%.

A Tabela 11 demonstra as capacidades de adsorção para os sistemas simples e ternários de remoção de corantes orgânicos sintéticos.

Tabela 11. Capacidades de adsorção e percentuais de remoção de Azul de Metileno, Amarelo Tartrazina e Cristal Violeta em sistemas simples e ternário.

Material	Sistemas simples					
	q_{eq} (mmol.g ⁻¹)			remoção (%)		
	AM	AT	CV	AM	AT	CV
OG	0,226	0,026	0,255	95±2	10±2	> 96%
OG/Fe ₃ O ₄	0,045	0,025	0,051	94±2	50±1	> 96%
OG/ α -Fe ₂ O ₃	0,045	0,033	0,051	94±2	62±4	> 96%
SGS	0,022	<LD	0,023	93,4±0,2	<LD	84,7±0,1
RSGS	0,021	<LD	0,022	88±1	<LD	84,78±0,3
Material	Sistemas multicomponentes					
	q_{eq} (mmol.g ⁻¹)			remoção (%)		
	AM	AT	CV	AM	AT	CV
OG	0,205	0,045	0,011	86,3±0,7	18±2	5±1
OG/Fe ₃ O ₄	0,046	0,039	0,048	> 96%	78±1	> 96%
OG/ α -Fe ₂ O ₃	0,044	0,037	0,048	94±2	77±2	> 96%
SGS	0,021	<LD	0,017	87±1	<LD	74,0±0,7
RSGS	0,020	<LD	0,014	86±1	<LD	59±1

^a[Corantes]₀ ~ 0,05 mmol/L cada; doses: [OG]=0,2 mg/mL; OG/Fe_xO_y=1,0 mg/mL; SGS/RSGS=2,0 mg/mL;

^b<LD = Limite de Detecção: abaixo dos limites de detecção por espectrofotometria UV-Vis.

Como pode ser observado na Tabela 11, os materiais de OG apresentam melhores capacidades de adsorção e remoção se comparados aos derivados de algas marrons. Esse resultado é associado à baixa dose adsorvente e à interação de compostos orgânicos com o esqueleto sp² dos materiais de OG e é corroborado pela remoção de AT, único corante aniônico dentre os avaliados, no pH de trabalho. Considerando os mecanismos de atração eletrostática, complexação e troca iônica, pode-se esperar que a remoção do AT não deva acontecer com grupos oxigenados desprotonados, confirmando o fato de não ter havido remoção detectável com SGS e RSGS, tanto em sistemas monocomponente quanto na mistura.

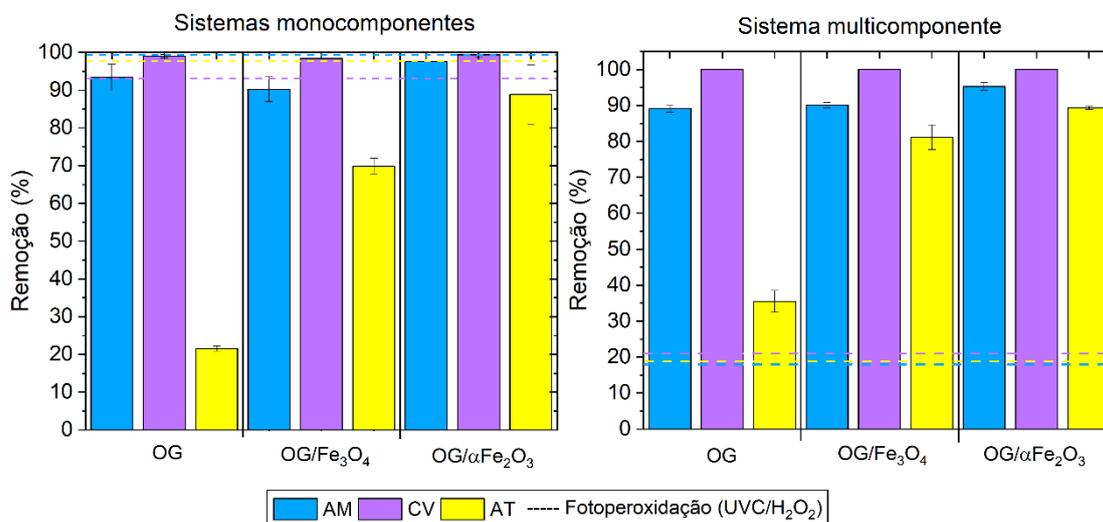
Altos percentuais de remoção para todos os materiais ($\geq 85\%$) foram observados para AM e CV em sistemas monocomponente, principalmente para os materiais de OG. Já em sistema multicomponente é possível observar que a eficiência da remoção de CV é drasticamente diminuída pela presença de AM em OG, porém, os nanomateriais de OG/Fe_xO_y foram capazes de obter bons resultados para ambos os corantes em mistura. Adicionalmente, os percentuais de remoção de AT foram relativamente elevados em sistema multicomponente para esses materiais, indicando a possibilidade de adsorção

multicamada sobre a rede sp^2 dos materiais de OG. Esse resultado demonstra que os óxidos de ferro desempenham papel fundamental na captura das estruturas orgânicas de qualquer natureza elétrica. Ambos os materiais decorados com Fe_xO_y apresentaram resultados muito similares entre si.

As capacidades de adsorção são comparáveis entre os contaminantes, porém doses diferentes foram utilizadas para cada tipo de material. As baixas capacidades de adsorção de SGS e RSGS apesar dos consideráveis percentuais de remoção de AM e CV podem estar associadas não somente à ausência das interações π - π , como também à elevada dose utilizada comparada às doses dos nanomateriais, que naturalmente são mais baixas.

Após os ensaios de adsorção, as amostras em equilíbrio de nanomateriais de OG foram adicionadas de H_2O_2 ($0,035 \text{ mg.L}^{-1}$) e irradiadas por 10 min em reator UV-C para avaliar a degradação da matéria orgânica pela remoção de cor. Ensaio de fotólise (UVC) e fotoperoxidação homogênea (UVC/ H_2O_2) foram realizados para avaliar a resistência dos contaminantes na ausência dos materiais estudados. Para a fotólise, a remoção de corantes foi de $34,5 \pm 0,2\%$, $27,9 \pm 0,9\%$ e $6,12 \pm 0,9\%$ para AM, CV e AT, respectivamente, em sistemas simples. Para sistemas ternários, os percentuais de remoção foram $5,5 \pm 0,5\%$, $18,3 \pm 1,3\%$ e 0% para AM, CV e AT, respectivamente. Esses resultados reforçam a resistência desses contaminantes à degradação, com destaque para o AT. Na Figura 17 estão os resultados obtidos na fotoperoxidação (linhas pontilhadas) e nos sistemas de fotocatalise heterogênea utilizando OG, OG/Fe_3O_4 e $OG/\alpha Fe_2O_3$.

Figura 17. Remoção de corantes em sistemas monocomponentes (à esquerda) e ternários (à direita) por fotocatalise heterogênea. (agitação = 250 rpm; $[contaminantes]_0 \sim 0,05 \text{ mmol/L}$ cada; $[OG] = 0,2 \text{ mg/mL}$; $OG/Fe_xO_y = 1,0 \text{ mg/mL}$; $[H_2O_2] = 0,04 \text{ M}$; UVC 15W).



De acordo com os resultados exibidos na Figura 17, a ordem de remoção de cor é $CV > AM > AT$ para ambos os sistemas simples e ternário, comprovando a importância da adsorção como uma das etapas do mecanismo de degradação oxidativa. Avaliando os materiais, também é possível concluir que OG é o fotocatalisador menos eficiente na remoção de cor (exceto em comparação com OG/Fe₃O₄ para AM em sistema simples), principalmente na remoção do corante amarelo.

Os resultados mostrados para a degradação dos corantes em sistemas simples e ternário com os materiais OG/Fe₃O₄ e OG/ α -Fe₂O₃ certificam a participação dos óxidos de ferro na remoção da matéria orgânica através da reação de Foto-Fenton, incluindo na remoção de AT. Isso ocorre porque os mecanismos de degradação oxidativa são diversos, e nem todos dependem da rota adsorptiva, podendo espécies radicais serem geradas ou liberadas no meio aquoso onde ocorrem outras rotas de degradação.

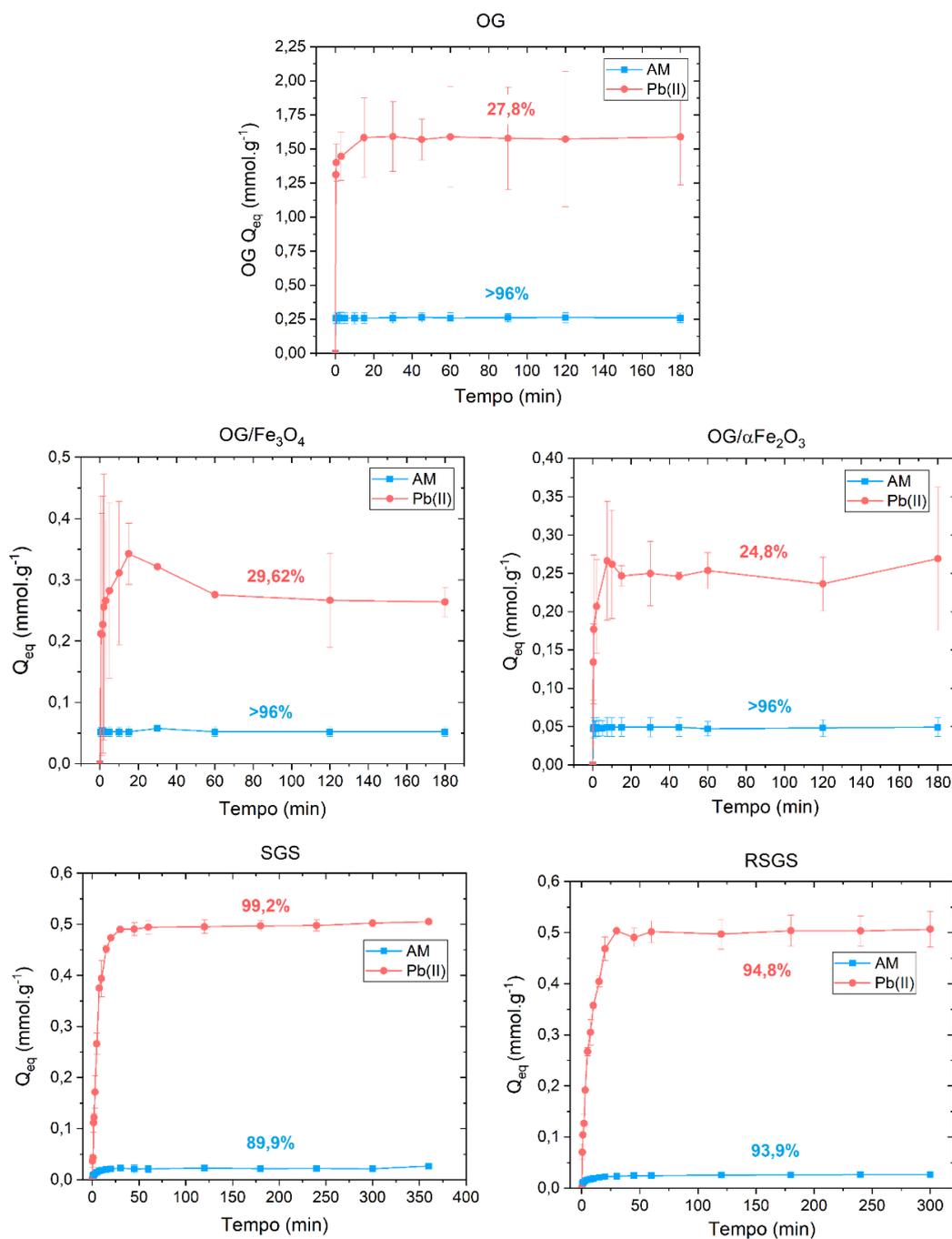
Todos os nanomateriais demonstraram alta capacidade de remoção de AM e CV nos sistemas simples e ternário, e a remoção de AT variou de 20 a 89%, não tendo o OG desempenhado um bom papel na remoção do corante aniônico. As taxas de fotoperoxidação homogênea (UV/H₂O₂) são muito elevadas para soluções individuais de corantes, mostrando a eficiência na remoção de cor do processo oxidativo. Exceto para o CV, essas taxas de remoção foram mais elevadas se comparadas ao sistema heterogêneo de fotocatalise. Isso deve ter ocorrido em função da opacidade dos nanomateriais, que são facilmente dispersíveis em solução e bloqueiam a absorção da luz pelas moléculas de H₂O₂, diminuindo a eficiência global do processo (DO NASCIMENTO *et al.*, 2019). No entanto, no sistema ternário é possível observar que a eficiência da fotoperoxidação diminui cerca de 5 vezes para todos os corantes, enquanto que o sistema heterogêneo mantém altos percentuais de remoção, superando-a em todos os nanocompósitos e contaminantes. Esse resultado evidencia a limitação do sistema homogêneo e a importância da fotocatalise heterogênea no tratamento de amostras complexas.

Para avaliar a competição e os efeitos da presença de poluentes orgânicos e inorgânicos simulando efluentes complexos, Pb(II) e AM foram selecionados como contaminantes modelo. Pb(II) apresentou as taxas de remoção e capacidades de adsorção mais altas em geral, além de ser o metal mais tóxico a baixas concentrações dentre os estudados. AM demonstrou taxas de remoção e capacidades de adsorção competitivas com CV e é mais explorado na literatura, para fins de comparação. Além disso, CV é melhor dissolvido em soluções alcólicas e tende a precipitar em solução aquosa, além de aderir ao vidro.

5.3 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

Para avaliar a eficiência dos materiais preliminares na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em competição, simulando efluentes complexos, 250 mL de soluções sintéticas contendo AM e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ foram tratadas com os derivados de OG por 180 minutos e com os derivados de alga por 300 minutos em duplicata (Figura 18).

Figura 18. Cinéticas de adsorção de Pb(II) e AM em nanomateriais de OG e derivados de alga marrom. ($[\text{Pb}]_0 = 1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{MB}]_0 = 0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{OG}] = 0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$; $[\text{OG}/\text{Fe}_x\text{O}_y] = 1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $[\text{SGS}]$ e $[\text{RSGS}] = 2 \text{ mg.mL}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 4,5$; 250 rpm)



De acordo com os resultados apresentados na Figura 18, os nanomateriais de OG apresentaram cinética de remoção instantânea do corante em função da interação π - π reportada na literatura anteriormente (ARAUJO *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2022). A declividade característica pode ser observada na remoção de corante para RSGS e SGS e na remoção de Pb(II) por todos os materiais, indicando a dependência da cinética com a concentração de poluentes na fase líquida, como esperado. As capacidades de adsorção de Pb(II) para todos os materiais são consideravelmente mais elevadas que para AM apesar das concentrações iniciais serem iguais, o que é um indício de que a adsorção ocorre por vias diferentes para os dois tipos de contaminantes.

Somente os materiais derivados de alga obtiveram alto percentual de remoção do cátion metálico. Esses resultados estão em conformidade com os ensaios de afinidade (Figura 16) e podem estar associados à dose mais elevada empregada para SGS e RSGS. Todavia, outros trabalhos na literatura conduziram investigações em sistemas monocomponentes com os nanomateriais de OG e demonstraram que doses maiores tendem a comprometer negativamente as capacidades de adsorção (KONG *et al.*, 2020)

O OG demonstrou as maiores capacidades de adsorção para ambos os materiais em função do alto percentual de remoção para baixas doses. As capacidades de adsorção e percentuais de remoção de OG/Fe₃O₄ foram ligeiramente maiores que OG/ α Fe₂O₃. Da mesma forma acontece entre SGS e RSGS, corroborando as pesquisas anteriores que mostraram que o resíduo da extração do alginato é eficiente para a remoção de poluentes (CARDOSO *et al.*, 2018; COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021a; DE FREITAS; VIEIRA; DA SILVA, 2018).

A Tabela 12 apresenta os parâmetros cinéticos e de ajuste dos modelos fenomenológicos e de transferência de massa aos dados experimentais.

Tabela 12. Parâmetros cinéticos e de ajuste dos modelos cinéticos não-lineares as cinéticas experimentais de adsorção binária de Pb(II) e AM.

		Azul de Metileno				
Modelo ^a	Parâmetro ^b	OG	OG/Fe ₃ O ₄	OG/ α Fe ₂ O ₃	SGS	RSGS
PPO	R ²	0,999	0,988	0,996	0,943	0,901
	Q _{eq}	0,260 ±0,004	0,052 ±0,001	0,049 ±0,001	0,021	0,023
	k _{PPO}	19,0 ±3,0	8,4 ±4,6	15,2 ±3,2	0,291	0,216
PSO	R ²	1,000	0,989	0,996	0,977	0,963
	Q _{eq}	0,260 ±5E ⁻⁶	0,053 ±0,001	0,049 ±0,001	0,023	0,024
	k _{PSO}	1243±34	1100±69	3552±680	21,603	14,535
Elovich	R ²	0,996	0,988	0,993	0,901	0,947
	α	4,12E ⁴³	9,80E ⁴³	1,96E ⁴³	0,161	0,074
	β	418,27	2119,12	2257,28	393,63	327,84
DI	R ²	-	-	-	0,954	0,959
	k _{DI}	-	-	-	0,004	0,004
	c	-	-	-	0,005	0,005
		Pb(II)				
Modelo ^a	Parâmetro ^b	OG	OG/Fe ₃ O ₄	OG/ α Fe ₂ O ₃	SGS	RSGS
PPO	R ²	0,987	0,871	0,956	0,989	0,995
	Q _{eq}	1,56 ±0,02	0,29 ±0,01	0,249 ±0,006	0,485	0,470
	k _{PPO}	6,8±0,8	1,7±0,4	2,7 ±0,4	0,122	0,126
PSO	R ²	0,995	0,910	0,976	0,964	0,987
	Q _{eq}	1,57 ±0,01	0,30 ±0,01	0,255 ±0,005	0,524	0,505
	k _{PSO}	11,7±0,9	12,0±4,1	16,9±2,8	0,316	0,356
Elovich	R ²	0,995	0,847	0,919	0,862	0,903
	α	4,47E ¹³	1,55 E ⁷	1911,07	0,254	0,323
	β	24,54	85,84	60,92	11,80	12,87
DI	R ²	-	-	-	0,957	0,985
	k _{DI}	-	-	-	0,128	0,108
	c	-	-	-	-0,085	-0,029

^aPPO = Pseudo Primeira Ordem; PSO = Pseudo Segunda Ordem; DI = Difusão Intrapartícula.

^bQ_{eq} (mmol.g⁻¹); k_{PPO} = [min⁻¹]; k_{PSO} = [g.mmol⁻¹.min⁻¹]; α = [g.mmol⁻¹.min⁻¹]; β = [mmol.g⁻¹]. k_{DI} = [mmol.g⁻¹.min⁻¹]; c = [mmol.g⁻¹].

De acordo com a Tabela 12, os modelos de PPO e PSO descrevem mais satisfatoriamente a adsorção de AM em OG e OG/ α Fe₂O₃, resultados apontados por William Kajjumba *et al.* (2019) como comuns para a adsorção de corantes por materiais

carbonáceos. Isso ocorre porque em altas concentrações iniciais o modelo de PPO é favorecido na descrição da cinética e a taxa de adsorção (k_{PPO}) é inversamente proporcional à concentração inicial. À medida que a operação ocorre, o modelo PSO governa o processo quando a taxa de adsorção passa a depender da quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente e a força motriz do processo se torna o número de sítios ativos ainda disponíveis.

Para adsorção de AM em OG/Fe₃O₄, PPO, PSO e Elovich demonstraram ajustes comparáveis, e o modelo de Elovich também apresentou bons ajustes aos dados referentes a OG e OG/ α Fe₂O₃. Esses resultados concordam com as discussões feitas acerca das características de dispersão dos materiais de OG e as interações π - π que devem ocorrer em toda a extensão dos materiais de OG (em menor grau para o OG/Fe₃O₄, que foi anteriormente associado à microporosidade) na remoção do corante orgânico. Devido ao perfil cinético de adsorção instantânea para os nanomateriais mostrados na Figura 12, é justificada a impossibilidade de ajuste do modelo DI para aos nanomateriais.

A adsorção de Pb pelos nanomateriais é melhor descrita pelo modelo de PSO para os materiais OG/Fe_xO_y e pelo modelo de PSO e Elovich para o OG. Como esperado, o modelo de PPO não poderia ser o melhor ajuste para a adsorção do cátion metálico uma vez que é assumido que o Pb só tem afinidade com os grupamentos oxigenados que estão distribuídos heterogeneamente ao longo dos materiais e não em toda sua extensão. Portanto, as taxas de adsorção de Pb dependem da distribuição de sítios ativos disponíveis seguindo o modelo de segunda ordem. Se comparadas às taxas iniciais de adsorção (α do modelo de Elovich), pode-se notar que a remoção de corantes por nanomateriais acontece inicialmente a uma taxa da ordem de 10^{43} mmol.g⁻¹.min⁻¹, enquanto as de Pb ocorrem na ordem de 10^3 a 10^{13} mmol.g⁻¹.min⁻¹.

Para o caso dos biomateriais de macroalga marrom, o melhor ajuste foi obtido pelo modelo PSO para remoção de corantes e PPO para a remoção de metal. Isso significa que as concentrações iniciais de corantes são baixas para sistemas com adsorventes tipicamente macroporosos e as concentrações iniciais de Pb governam a taxa do processo de adsorção e à medida que essas concentrações aumentarem, aumentará o tempo até o equilíbrio. O modelo de DI apresentou melhor ajuste que o modelo de Elovich em todos os casos para SGS e RSGS, e os valores da espessura da camada limite (c) foram negativos para a remoção de Pb, indicando que a difusão no filme externo não deve ser uma etapa limitante nesse caso. Esse resultado está de acordo com o melhor ajuste ao

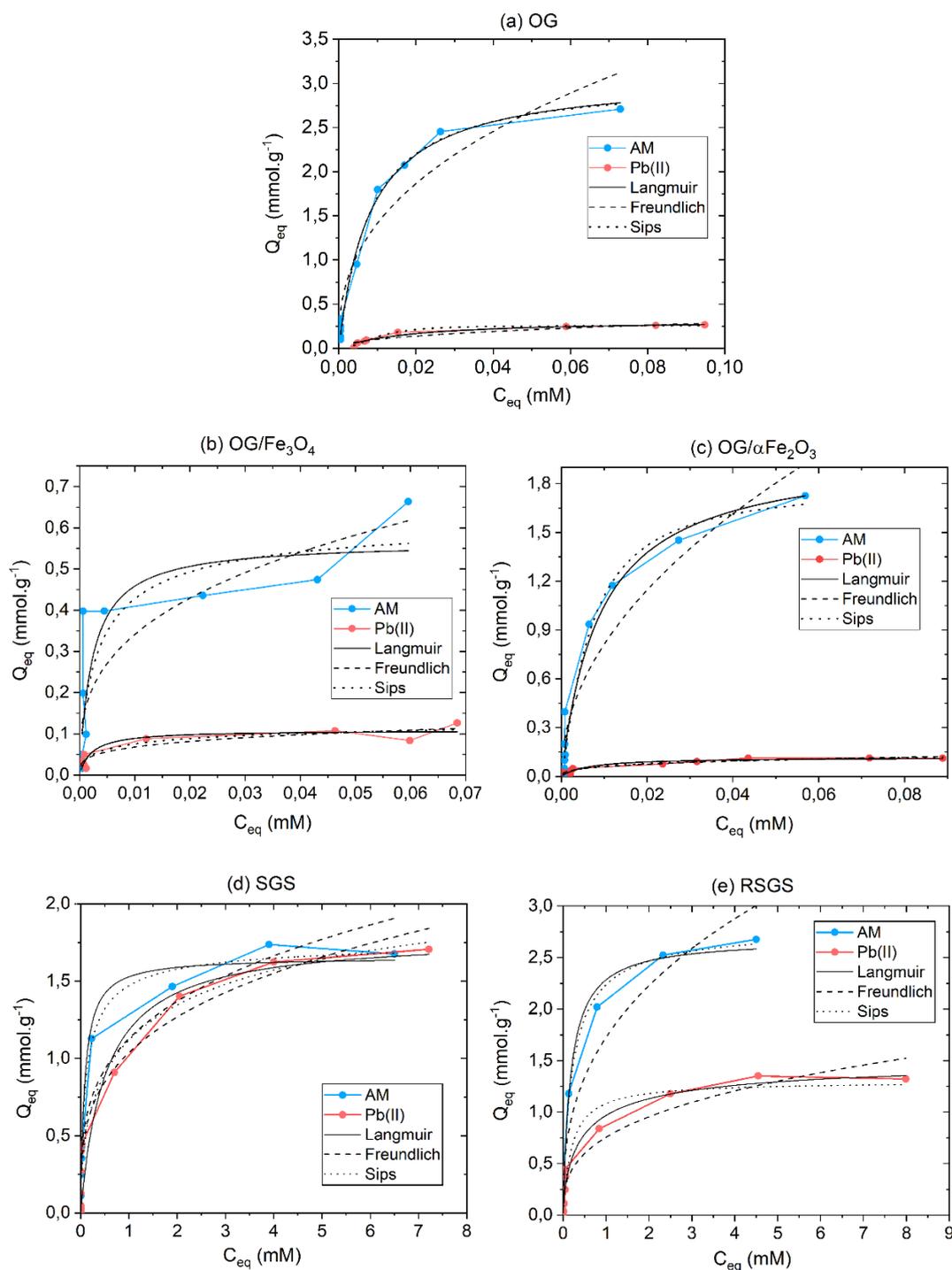
modelo PPO e é um indício de que a etapa limitante da cinética de Pb é a difusão intrapartícula.

Nos ensaios cinéticos foi possível observar capacidades de adsorção entre 5 e 10 vezes mais altas para o Pb(II) em comparação ao AM e remoção de 100% de corante em todos os casos. Esse resultado está associado ao fato de a concentração de metais ($C_0 \approx 1,0$ mM) ser cerca de 20 vezes maiores que a concentração de corantes ($C_0 \approx 0,05$ mM) em amostras ambientais e nas investigações da literatura, como foram definidas para esse trabalho. Para avaliar os efeitos da competição entre sítios ativos e as capacidades máximas de adsorção de ambos os poluentes sob as mesmas condições, soluções equimolares a $C_0 = 0,1$ mM foram utilizadas no estudo seguinte.

5.4 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A relação entre dose de adsorvente e adsorbato foi investigada a partir de isotermas de adsorção a 30°C (Figura 19). Para avaliar a competição entre os dois adsorbatos, soluções equimolares variando de 0,01 mM até 7,5 mM foram utilizadas.

Figura 19. Isotermas de adsorção binária de Pb(II) e AM a 30°C em nanomateriais de OG e derivados de alga marrom e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.



De acordo com a Figura 19, todas as isotermas obtidas são favoráveis, indicadas por curvas com concavidade para baixo. Para os nanomateriais derivados de OG, mais uma vez é observada a limitação na remoção de cátions metálicos, exibindo capacidades de adsorção no equilíbrio muito menores em comparação com a remoção de corantes, mesmo para soluções equimolares. Para os corantes, as capacidades de adsorção crescem

na ordem $OG/Fe_3O_4 > OG/\alpha Fe_2O_3 > OG$, que devem estar associadas à disponibilidade do esqueleto sp^2 do OG para a interação entre as ligações π . Em função da redução parcial que ocorre em OG/Fe_3O_4 como foi observado na Seção 4 (Figura 10), parte do domínio de ligações π do OG é destruído à medida que os defeitos de oxigênio são removidos, justificando as capacidades de adsorção reduzidas. A presença dos cristais de αFe_2O_3 que foram observados entre as folhas de OG também na Seção 4, podem ter diminuído a disponibilidade de sítios por efeito estérico em comparação ao OG puro.

Para as isotermas de SG e SGS é possível observar valores mais elevados de capacidades de adsorção para o cátion metálico, particularmente para SGS, cujas capacidades de adsorção no equilíbrio são comparáveis à isoterma de AM. Para o resíduo RSGS, as capacidades de adsorção de Pb(II) são muito semelhantes, corroborando que a remoção do ácido algínico não interfere na sua remoção. Pb(II) é descrito como um ácido intermediário e de acordo com a teoria de Pearson (1968a,b), pode interagir tanto com bases fortes como -OH e -COOH quanto fracas, como C-O-C, presentes nas algas marrons. No entanto, as capacidades de adsorção para AM aumentam para RSGS, que pode estar relacionado à disponibilidade de outros grupos funcionais após a extração de alginato, como os grupos sulfatados e ésteres da fucoídiana, o outro componente da parede celular externa das algas marrons (HE; CHEN, 2014).

Tanto para as isotermas de nanomateriais (Figura 19a-c) quanto para os macromateriais SGS e RSGS (Figura 19d-e), é possível perceber que o modelo de Freundlich demonstra o ajuste menos satisfatório aos dados experimentais, indicando que a adsorção deve ocorrer em monocamada com distribuição homogênea da energia dos sítios ativos. Pode-se observar que a forma L-S da isoterma de AM em OG/Fe_3O_4 indica que ainda há sítios ativos disponíveis para a adsorção, sendo mais um indicativo da natureza microporosa do adsorvente. Os parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas estão exibidos na Tabela 13.

Tabela 13. Parâmetros de ajuste das isotermas a 30°C de adsorção binária de AM e Pb(II).

		Azul de Metileno				
Modelo ^a	Parâmetro ^b	OG	OG/Fe ₃ O ₄	OG/ α Fe ₂ O ₃	SGS	RSGS
Langmuir	R ²	0.991	0.737	0.967	0.989	0.991
	Q _{max}	3.1 ±0.1	0.57 ±0.08	2.0±0.2	1.65 ±0.04	2,68±0.07
	k _L	121±16	426±31	109±27	12.0±1.9	5,7±0,8
Freundlich	R ²	0.914	0.727	0.900	0.935	0,932
	n	8.9±2.0	1.6 ±0.5	7.9±2.1	0.28±0.03	0.37±0.04
	k _F	0.40±0.06	0.33±0.08	0.50±0.07	1.13±0.07	1.7±0.1
Sips	R ²	0.991	0.739	0.971	0.993	0,992
	Q _S	3.0±0.2	0.63±0.03	1.8±0.2	1.76±0.06	2.8± 0.1
	k _S	156±18	76±36	426±56	5.0±1.4	3.8 ± 1.1
	m	1.0 ±0.1	0.78±0.06	1.2±0.2	0.75 ±0.07	0.88±0.08
		Pb(II)				
Modelo	Parâmetro ^a	OG	OG/Fe ₃ O ₄	OG/ α Fe ₂ O ₃	SGS	RSGS
Langmuir	R ²	0.945	0.813	0.911	0.924	0.960
	Q _{max}	0.32 ±0.03	0.11 ±0.01	0.117 ±0.009	1.8±0.2	1.30±0.07
	k _L	52±15	451±31	158±17	1.9±1.0	5.0±1.4
Freundlich	R ²	0,889	0.831	0.927	0.974	0.928
	n	0.83 ±0.22	0.24 ±0.05	0.269 ±0.043	0.29±0.02	0.34±0.04
	k _F	0.46±0.09	0.26±0.06	0.33±0.05	1.04±0.04	0.75 ±0.06
Sips	R ²	0.985	0.840	0.937	1.000	0.968
	Q _S	0.26±0.01	0.15±0.01	0.19±0.01	2.6±0.6	1.5±0.2
	k _S	18741±765	9.9±0.4	5.8±1.3	0.7±0.3	1.7±0.9
	m	2.1 ±0.4	0.50 ±0.05	0.54 ±0.02	0.5±0.1	0.7 ±0.1

^aQ_{max}, k_F, Q_S = (mmol.g⁻¹); k_L = [L.mmol⁻¹]; k_S = [L.g⁻¹].

O melhor ajuste aos dados experimentais para a adsorção de AM e Pb(II) sobre OG foi obtido pelo modelo de Langmuir e confirmado pelos parâmetros de ajuste do modelo de Sips (SIPS, 1948), que apresentaram boa aproximação. Similarmente, o modelo de Sips foi o mais adequado para ambos os materiais decorados com Fe_xO_y . Dessa forma, pode-se esperar que nesses sistemas a adsorção ocorre em monocamadas e com as energias dos sítios ativos distribuídas homogêneas em OG, mas heterogeneamente em OG/ Fe_xO_y , confirmando a participação dos óxidos de ferro nos mecanismos de adsorção. O modelo de Sips também descreveu melhor em todos os casos de SGS e RSGS.

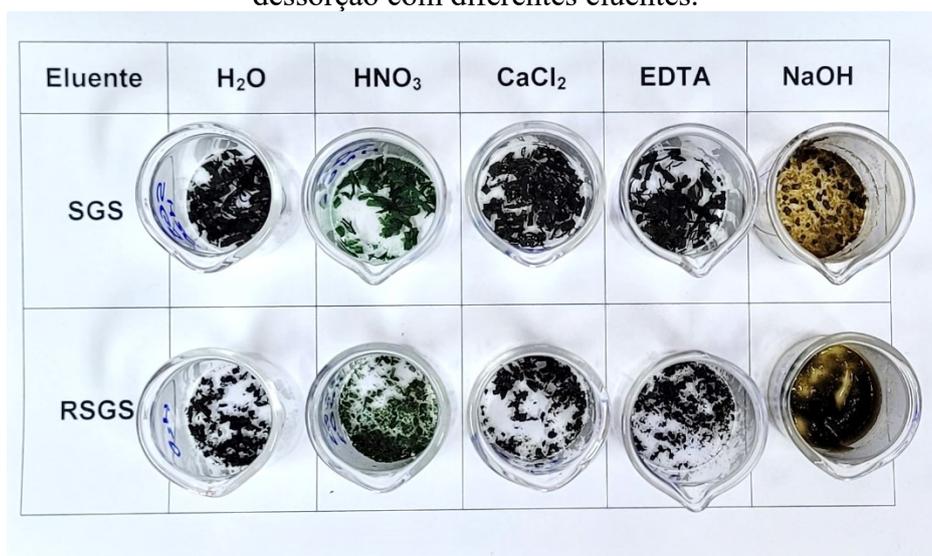
O modelo de Sips é um modelo híbrido que combina as Equações de Langmuir e Freundlich e pode descrever sistemas homogêneos e heterogêneos. Ele prevê a adsorção em monocamada de adsorbato em $1/m$ sítios ativos. Quando $m=1$ o modelo se iguala ao modelo de Langmuir e isso significa que um sítio ativo só comporta um adsorbato (WANG; GUO, 2020). É possível observar que valores de m próximos de 1,0 em todos os casos para a adsorção de AM (Tabela 13), uma substância de alto peso molecular como os corantes orgânicos normalmente são. Para o Pb, com exceção da adsorção em OG, os outros materiais exibem valores de $m \approx 0,5$, o que indica que um mesmo sítio ativo pode ser ocupado por aproximadamente por $1/m = 2$ íons de Pb(II).

Pode-se concluir que a adsorção de corantes nos nanomateriais de OG ocorre em monocamada sob influência da interação de empilhamento de ligações π enquanto que a interação com Pb deve estar associada aos grupos oxigenados do OG e O dos cristais de ferro com uma distribuição energética mais heterogênea e podendo haver mais de dois cátions no mesmo sítio ativo. Os materiais de alga apresentaram resultados de equilíbrio de adsorção semelhantes. Tanto SGS quanto RSGS demonstraram maiores capacidades máximas de adsorção para o AM, em oposição ao que foi observado nos ensaios cinéticos, indicando que a adsorção de corantes por materiais de alga é mais favorável a altas concentrações de contaminantes.

5.5 AVALIAÇÃO DE ELUENTES PARA A DESSORÇÃO

Nos ensaios de avaliação de diferentes eluentes, uma massa controlada de adsorventes dos experimentos cinéticos foi submetida aos ensaios de dessorção e foi observado para os biomateriais que NaOH destruiu os materiais (Figura 20). Dessa forma, não foi possível quantificar os contaminantes na fase líquida dessas amostras.

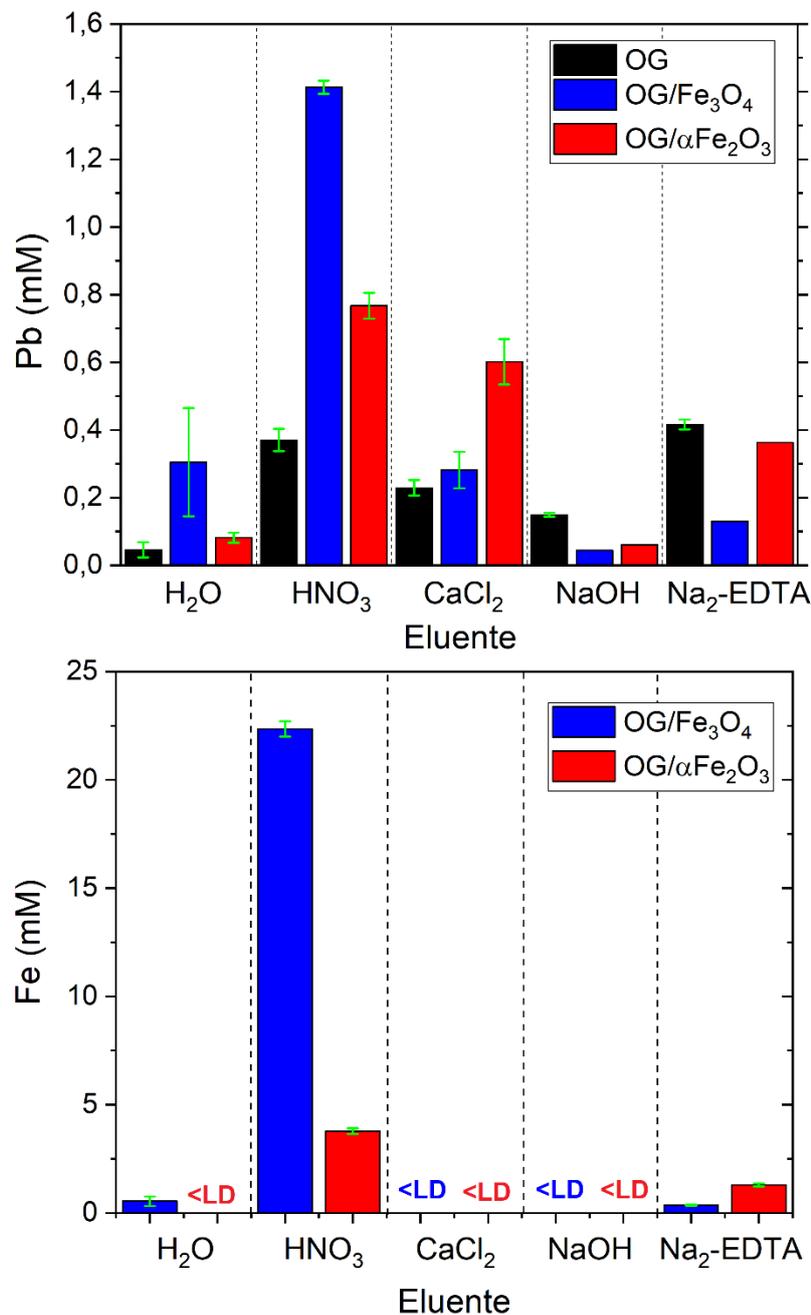
Figura 20. SGS e RSGS contaminadas nos ensaios cinéticos após os ensaios de dessorção com diferentes eluentes.



Fonte: o Autor.

A Figura 21 mostra as concentrações de Pb e Fe encontradas após os ensaios de dessorção com os nanomateriais de OG.

Figura 21. Recuperação de Pb (acima) e teores de Fe lixiviado (abaixo) para os eluentes avaliados na dessorção de nanomateriais de OG. ($[\text{HNO}_3] = [\text{CaCl}_2] = [\text{NaOH}] = 0,5 \text{ M}$; $[\text{EDTA}] = 0,001 \text{ M}$; <LD = abaixo dos limites de detecção)



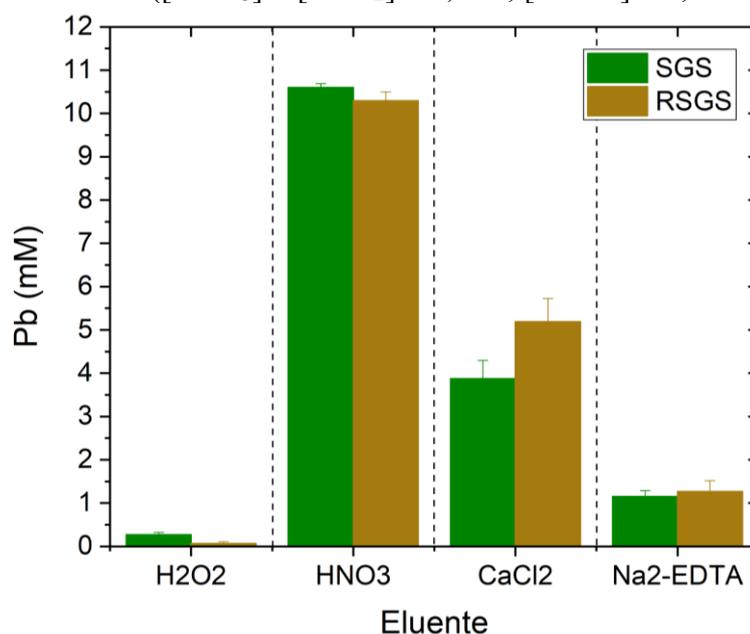
Conforme a Figura 21, os melhores eluentes para OG e OG/Fe_xO_y foram, respectivamente, EDTA e HNO₃. O EDTA é um agente quelante hexadentado que tem utilização terapêutica intravenosa em caso de contaminação por metais tóxicos, inclusive Pb(II), que se acumula no sangue, para eliminação do organismo. Já o ácido inorgânico altera a força iônica da solução levando à protonação dos grupos oxigenados, liberando os metais ligados eletrostaticamente. Esse resultado aponta para mecanismos de atração eletrostática e troca iônica, presentes na remoção de Pb pelos materiais de OG. No

entanto, esses mesmos eluentes apresentaram maiores percentuais de lixiviação de Fe nos materiais decorados com Fe_xO_y , especialmente o HNO_3 para o $\text{OG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Visando à utilização dos materiais em ciclos de fotocatalise, minimizando a perda de eficiência na reação de Fenton, o sal CaCl_2 se apresenta com uma alternativa viável na dessorção em $\text{OG}/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, recuperando cátions em concentrações 6 vezes mais elevadas que a água deionizada sem remoção significativa de Fe do nanomaterial decorado. Como CaCl_2 também apresentou considerável recuperação na dessorção de OG, ele foi selecionado para os ensaios de ciclos de adsorção e fotocatalise integrada.

Todas as amostras não apresentaram coloração, exceto as amostras de EDTA que apresentaram uma coloração azul pálida. Como não há interesse na recuperação de corantes, já que nesses casos a mineralização dos contaminantes orgânicos para o tratamento é altamente desejada, esses resultados não foram levados em consideração na escolha do eluente.

A Figura 22 apresenta os resultados obtidos na recuperação de Pb dos derivados de algas marrons.

Figura 22. Recuperação de Pb para os eluentes avaliados na dessorção de macroalgas marrons ($[\text{HNO}_3] = [\text{CaCl}_2] = 0,5 \text{ M}$; $[\text{EDTA}] = 0,001 \text{ M}$).



De acordo com os resultados dos testes de eluição apresentados na Figura 22, o melhor eluente na recuperação de cátions de chumbo foi o ácido inorgânico, em conformidade com os resultados apresentados por Nascimento Júnior *et al.* (2021), pelos mesmos motivos apontados anteriormente. CaCl_2 apresenta uma eficiência relativa de dessorção considerável, principalmente para RSGS, e por ser uma alternativa

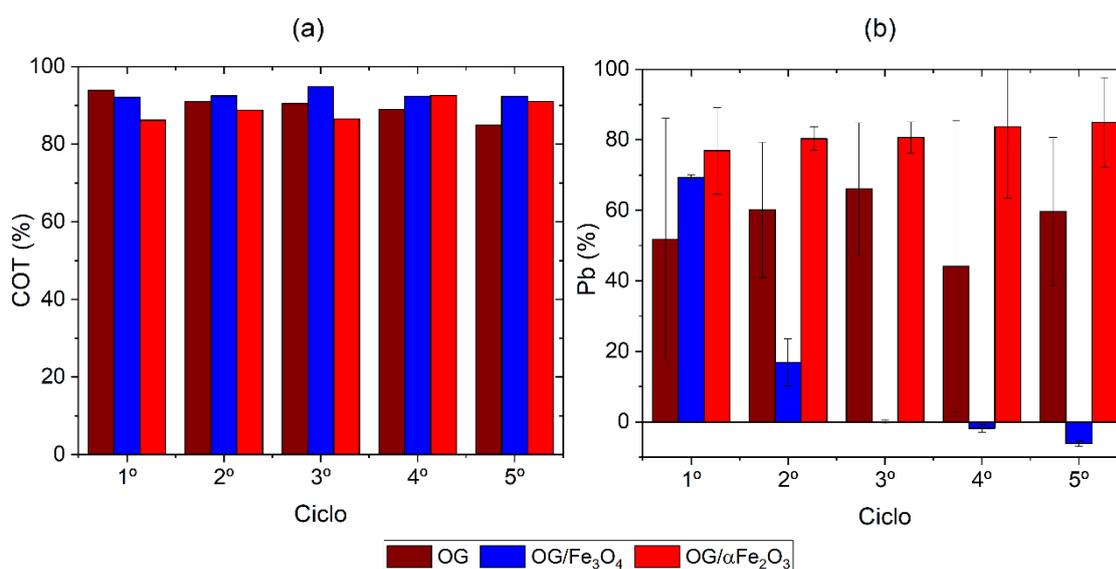
ambientalmente mais favorável e menos tóxica, pode ser considerado como uma alternativa para futuros estudos. A boa recuperação pela utilização de outro cátion divalente, nesse caso o Ca^{2+} , corrobora a importância do mecanismo de troca iônica na remoção de Pb pelas algas marrons. Como pode ser observado, água deionizada não apresentou boa eficiência na recuperação de Pb, porém se apresentou como o melhor eluente na recuperação de corante para ambos SGS e RSGS. Esse resultado pode viabilizar não só o tratamento e despoluição da água, mas também abrir possibilidade de recuperação do Pb(II) purificado (sem corante) para fins de reutilização. Em função do alto grau de ionização atingido, o HNO_3 foi escolhido para a regeneração de SGS e RSGS em coluna de leito fixo.

5.6 ENSAIOS DE REGENERAÇÃO E CICLOS DO SISTEMA INTEGRADO

5.6.1 Reusabilidade dos nanomateriais derivados de OG no sistema integrado

Para avaliar a reusabilidade dos nanomateriais de OG, ensaios de ciclos de adsorção-fotocatálise integrada em batelada foram realizados empregando a solução equimolar de AM e Pb(II) sob radiação UVC. Cinco ciclos foram operados e as lavagens entre cada ciclo foram feitas com solução de CaCl_2 (0,5 M) utilizando um volume de 8% do volume inicial. As concentrações de COT foram avaliadas na fase líquida (Figura 23a), já que a remoção de cor é facilmente observada no processo, bem como as concentrações de Pb (Figura 23b).

Figura 23. Remoção de COT (a) e Pb (b) nos ensaios de adsorção fotocatalítica integrada ao longo de cinco ciclos de operação para os nanomateriais de OG.



Segundo os resultados apresentados na Figura 23a, altas taxas de remoção de matéria orgânica são alcançadas para todos os materiais após os 5 ciclos confirmando a viabilidade dos materiais para a fotocatalise heterogênea. Percentuais de remoção de COT variaram de 86 a 95% aleatoriamente para OG/Fe_xO_y e com ligeiro decréscimo para OG. Acredita-se que o Fe presente nos materiais decorado esteja contribuindo para a oxidação com a reação de Fenton, enquanto que o OG age como carreador de elétrons para evitar a recombinação do par elétron/lacuna e aumentar a taxa global de geração de radicais, estendendo assim a degradação de matéria orgânica.

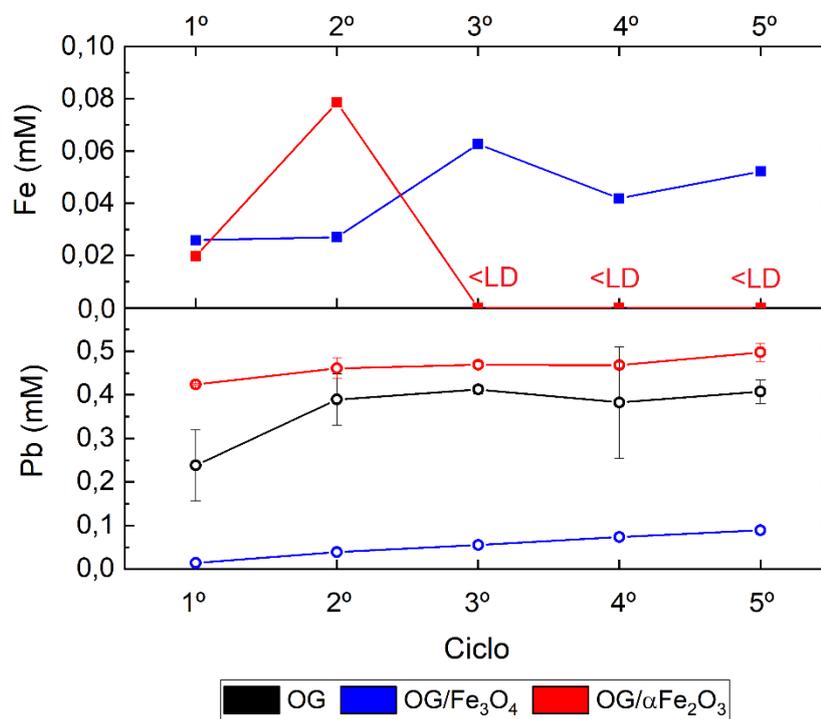
As concentrações de H₂O₂ foram monitoradas com fitas semiquantitativas durante os ciclos e foi observado que o tempo dos ensaios até o esgotamento do oxidante foi de 21 a 22 h para OG, 10 a 12 h para OG/ α Fe₂O₃ e 8 a 10 h para OG/Fe₃O₄, em concordância com os resultados das análises de UV-vis e DRS apresentadas na Seção 4 (Figura 14) que demonstraram a seguinte ordem de eficiência fotocatalítica: OG < OG/ α Fe₂O₃ < OG/Fe₃O₄. O tempo de consumo total dos agentes oxidantes aumentou dentro desses intervalos indicando uma perda moderada na eficiência de fotodegradação.

Os percentuais de remoção de Pb (Figura 23b) para o primeiro ciclo estão em concordância com os resultados apresentados nos ensaios de afinidade (Figura 16) seguindo a ordem OG < OG/Fe₃O₄ < OG/ α Fe₂O₃. Ao longo dos ciclos os percentuais de remoção com OG/ α Fe₂O₃ aumentam relativamente enquanto que as médias de remoção de Pb com OG variam em um intervalo de 40 a 70% apresentando barras de erro com valores significativos, embora os experimentos tenham sido realizados em quadruplicata. Esses resultados podem ser associados a maior dificuldade associada à separação do nanomaterial que é extremamente hidrofílico.

Acerca de OG/Fe₃O₄ é possível notar que a eficiência cai drasticamente a partir do segundo ciclo em diante levando a percentuais de remoção negativos indicando que o material já tinha todos os sítios ativos ocupados e passou a liberar cátions de Pb²⁺ em solução. Esse resultado pode ser atribuído à baixa eficiência do CaCl₂ como eluente (Figura 21) na regeneração de OG decorado com magnetita.

Adicionalmente, as concentrações de Fe foram medidas nas amostras tratadas, bem como as concentrações de Pb medidas nas soluções eluentes para avaliar a recuperação dos cátions (Figura 24).

Figura 24. Concentrações de Fe lixiviado (acima) e Pb desorvido (abaixo) nos ensaios de adsorção fotocatalítica integrada ao longo de cinco ciclos.



Em conformidade com os ensaios de adsorção, pode-se observar que a recuperação de Pb é muito baixa para OG/Fe₃O₄ em relação aos outros materiais, sendo elevada gradualmente coincidindo com o excesso de Pb liberado nos ciclos de adsorção na Figura 23b. Para OG e OG/αFe₂O₃ foi possível recuperar o metal a concentrações que variaram de 2,5 até 5 vezes maiores que a concentração inicial ao longo dos ciclos. Acerca da lixiviação de Fe dos materiais durante os ciclos, OG/Fe₃O₄ liberou quantidades consistentes ao longo de todos os ciclos, enquanto que para OG/αFe₂O₃ só foi detectado Fe nos dois primeiros ciclos ($LD_{Fe} = 0,001$ mM). Zhang *et al.* (2020) não encontraram liberação de Fe ao degradarem AM e p-tert-butilfenol com OG/Fe₃O₄/γFe₂O₃.

Outro parâmetro importante para avaliar a eficiência da adsorção e fotocatalise é a condutividade das soluções. Na adsorção, é esperada uma redução da condutividade uma vez que espécies iônicas estão sendo transferidas da fase líquida para a fase sólida, enquanto que na fotocatalise, um aumento da condutividade é esperado, pois espécies orgânicas carregadas ou não tendem a ser mineralizadas, gerando íons inorgânicos, CO₂ e água. A condutividade da solução sintética de AM e Pb era de 88,93 μS/cm e variou ao longo dos ciclos entre 94,34 e 313,30 μS/cm para OG, 111,88 e 237,90 μS/cm para OG/αFe₂O₃ e 204,80 e 452,32 μS/cm para OG/Fe₃O₄. O aumento na condutividade pode estar associado à liberação de N e S da estrutura do AM e, no caso dos materiais decorados, a liberação

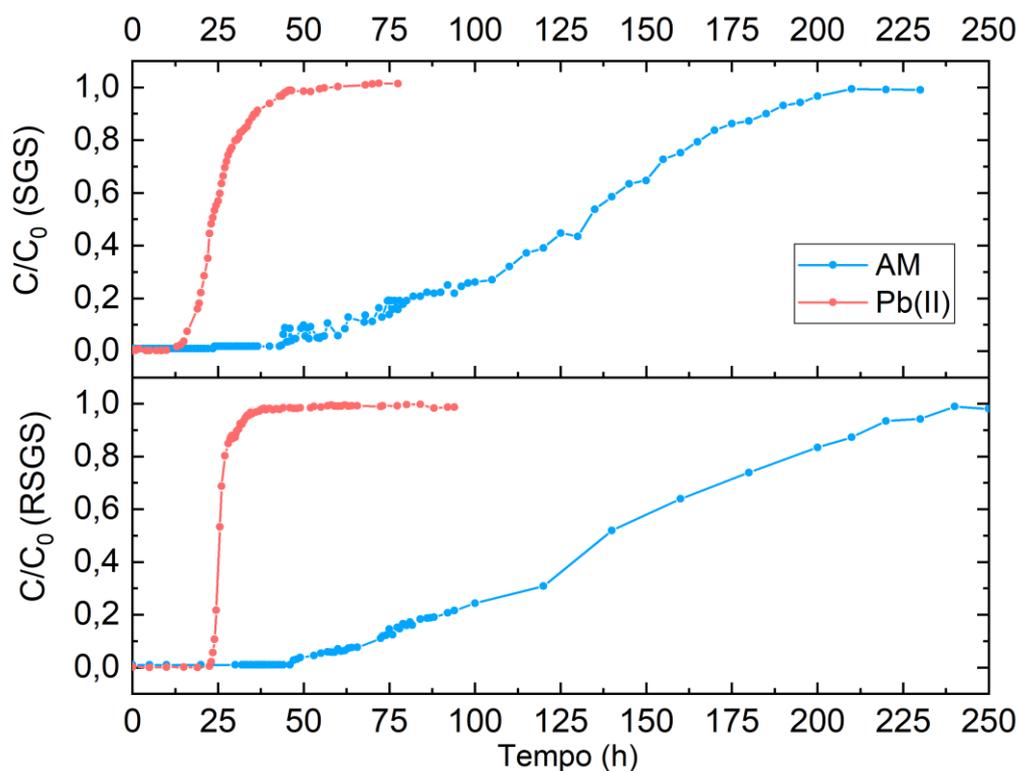
de Fe em solução, somando ao excesso de Pb sendo liberado no caso de OG/Fe₃O₄, que apresentou as maiores condutividades.

Todas as amostras de OG/ α Fe₂O₃ apresentaram características que permitem o descarte do efluente de acordo com o CONAMA 430/2011 (Tabela 1). Tanto o OG quanto o OG/ α Fe₂O₃ apresentaram bons desempenhos na aplicação de ciclos sequenciais de adsorção-fotocatálise. A rápida perda de eficiência de remoção de cátions metálicos pelo OG/Fe₃O₄ pode estar relacionada a ineficiência do eluente, e é uma alternativa avaliar novos eluentes que tragam menor teor de lixiviação de Fe com alta capacidade de recuperação de outros cátions metálicos.

5.6.2 Ensaios dinâmicos e regeneração dos derivados de macroalgas marrons

Para avaliar a capacidade de adsorção e regeneração dos materiais derivados de algas marrons, ensaios dinâmicos em coluna de leito fixo foram realizados utilizando 3,0g de material para o tratamento das soluções binárias equimolares de AM e Pb(II). As curvas de ruptura estão mostradas na Figura 25.

Figura 25. Curvas de ruptura ($C_{\text{Saída}}/C_0(t)$) dos contaminantes AM e Pb(II) tratados com SGS e RSGS em coluna de leito fixo ($[AM]_0 = 0,052$ mM; $[Pb(II)]_0 = 0,450$ mM; $F_{\text{entrada}} = 1,15$ ml.min⁻¹).



Conforme os resultados apresentados na Figura 25, as curvas cinéticas da operação contínua são muito semelhantes, com a ruptura de Pb(II) ocorrendo em torno de 16h para SGS e em 23,5h para RSGS. Pode-se notar que a adsorção de Pb(II) em sistema dinâmico foi expressivamente mais eficiente que a adsorção de AM pela melhor aproximação das curvas de Pb com uma função degrau, indicando que a altura da zona de transferência de massa dos cátions metálicos deve ser menor que para os corantes. Devido às propriedades dos cátions metálicos como carga e tamanho (raio iônico) em comparação com as moléculas orgânicas coloridas, é esperado uma menor resistência a difusão para esses contaminantes (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; MIRANDA et al., 2022). As rupturas de AM ocorrem em 49 h e 54 h para SGS e RSGS, respectivamente, e em ambos os casos, após a exaustão de Pb. Esse resultado pode indicar que há competição entre os contaminantes por sítios ativos comuns, já que a concentração de alimentação de AM na coluna era 10 vezes menor que a concentração de Pb. A literatura acerca de colunas de adsorção de leito fixo para contaminantes orgânicos e inorgânicos em soluções sintéticas bicomponentes é notavelmente escassa para fins de comparação.

Em congruência com os resultados anteriores, ambos SGS e RSGS demonstraram significativas similaridades na remoção dos contaminantes. Os parâmetros de eficiência da operação dinâmica são demonstrados na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros de eficiência da operação dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo com SGS e RSGS.

Parâmetro	SGS		RSGS	
	AM	Pb(II)	AM	Pb(II)
t_r (h)	49	16	54	23,5
t_e (h)	200	43	240	34,5
Q_r (mmol.g ⁻¹)	0,930	2,782	0,966	3,959
Q_e (mmol.g ⁻¹)	2,745	4,712	2,814	4,551
H_{ZTM} (cm)	3,31	2,05	4,07	0,81
V_r (L)	2,94	1,20	3,73	1,62
V_e (L)	15,00	3,22	16,56	2,38
Eficiência (%)	19,6	37,3	22,52	68,07

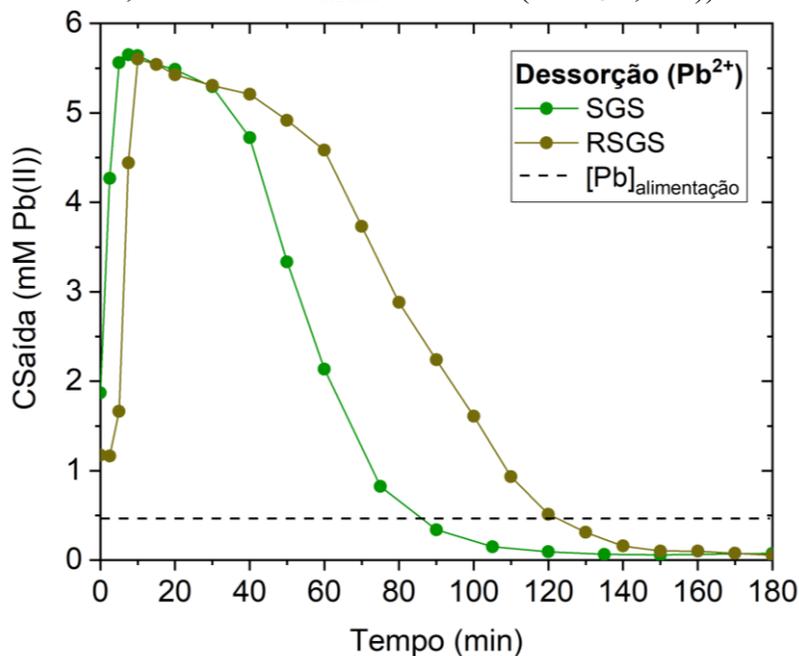
Como pode ser observado na Tabela 14, os parâmetros de eficiência revelaram o melhor desempenho de ambas as colunas na remoção de cátions metálicos em comparação com os corantes, corroborando os ensaios anteriores que mostraram a

limitação dos biomateriais na remoção de matéria orgânica. RSGS apresentou um desempenho ligeiramente melhor na remoção de AM que SGS e consideravelmente melhor na remoção de Pb, com maiores valores de Q_r , V_r e eficiência e menores alturas da ZTM. Esses resultados podem ser justificados pelo diâmetro médio das partículas secas de RSGS serem menores, permitindo um melhor empacotamento do leito e minimizando a formação de caminhos preferenciais de fluxo que levam ao bloqueio de sítios ativos. A diminuição do diâmetro médio das partículas ocorre no procedimento de extração de alginato para a geração do resíduo RSGS.

Da perspectiva de operação em larga escala, colunas de adsorção em leito fixo são operadas até a ruptura do primeiro contaminante a fim de permitir o descarte e/ou reuso do efluente tratado (KARUNARATHNE; AMARASINGHE, 2013). Em relação aos parâmetros de ruptura, pode-se observar que SGS permitiu tratar um volume de aproximadamente 1,2 L antes da ruptura do primeiro contaminante enquanto que RSGS pode produzir um pouco mais de 1,6 L de solução tratada até que as concentrações de Pb fossem elevadas na saída da coluna. Os valores de Q_r estão de acordo com aqueles estimados pelo modelo de Langmuir (Tabela 13) no estudo de equilíbrio de adsorção.

A Figura 26 traz o resultado da cinética de dessorção das colunas com HNO_3 .

Figura 26. Cinética de recuperação de Pb na operação de dessorção do leito fixo ($F_{\text{entrada}} = 1,15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $V_{\text{eluyente}} = 220 \text{ mL}$ (HNO_3 0,5 M)).



Conforme a Figura 26, pôde-se atingir concentrações quase 12 vezes maiores que a concentração de alimentação na eluição de Pb(II) , atingindo a recuperação total de íons

metálicos dessorvidos com menos de 20% do volume tratado até a exaustão das colunas. O balanço de massa de cátions adsorvidos e dessorvidos na coluna foi realizado a partir da integração dos perfis de $1-C_{\text{saída}}(t)$ e $C_{\text{saída}}(t)$ para a adsorção e dessorção, respectivamente. Foi observado que 45,0% e 58,2% de Pb(II) adsorvidos até a exaustão, foram recuperados no ensaio de regeneração, atestando a eficiência do eluente escolhido.

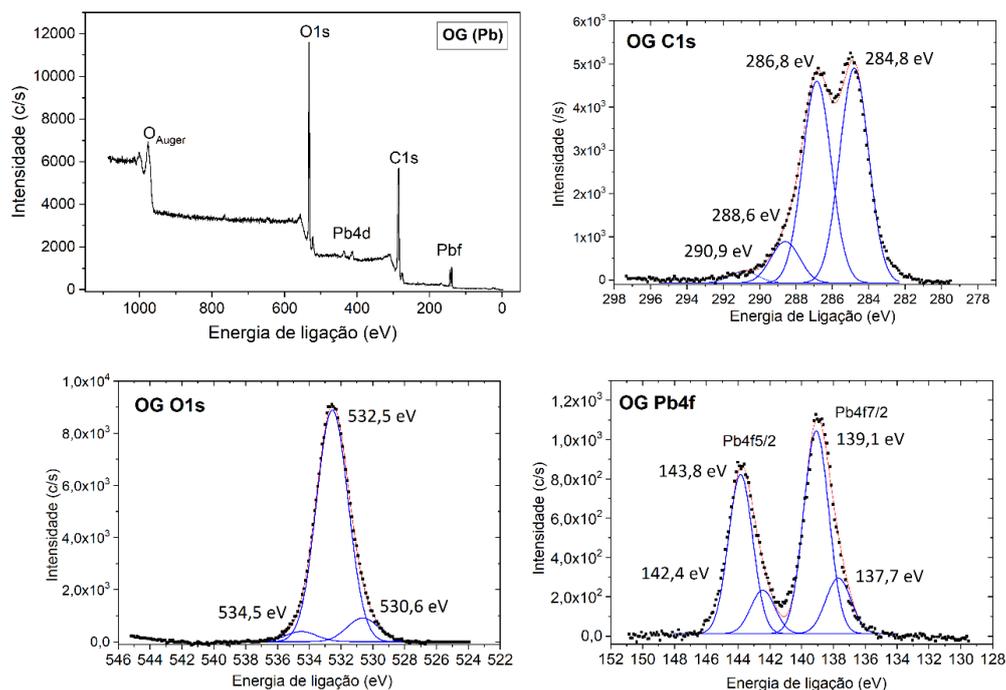
Chang *et al.* (2016) destacaram a importância da obtenção de altos percentuais de recuperação na eficiência da coluna ao longo de ciclos de adsorção para melhorar a viabilidade da aplicação em processos de larga escala, ressaltando que a perda da eficiência é natural, em função do bloqueio de sítios ativos por quimissorção ou ineficiência do eluente escolhido. Nascimento Júnior, Silva e Vieira (2020) também ressaltaram o benefício da obtenção de soluções muito concentradas de metais para viabilizar tanto a recuperação desses metais (no caso de metais nobres), quanto a aplicação de outros tratamentos convencionais posteriores como coagulação, eletrocoagulação e a precipitação química, que não são eficazes no tratamento de soluções muito diluídas de metais.

5.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PÓS-PROCESSO

5.7.1 Investigação do mecanismo de adsorção de Pb(II)

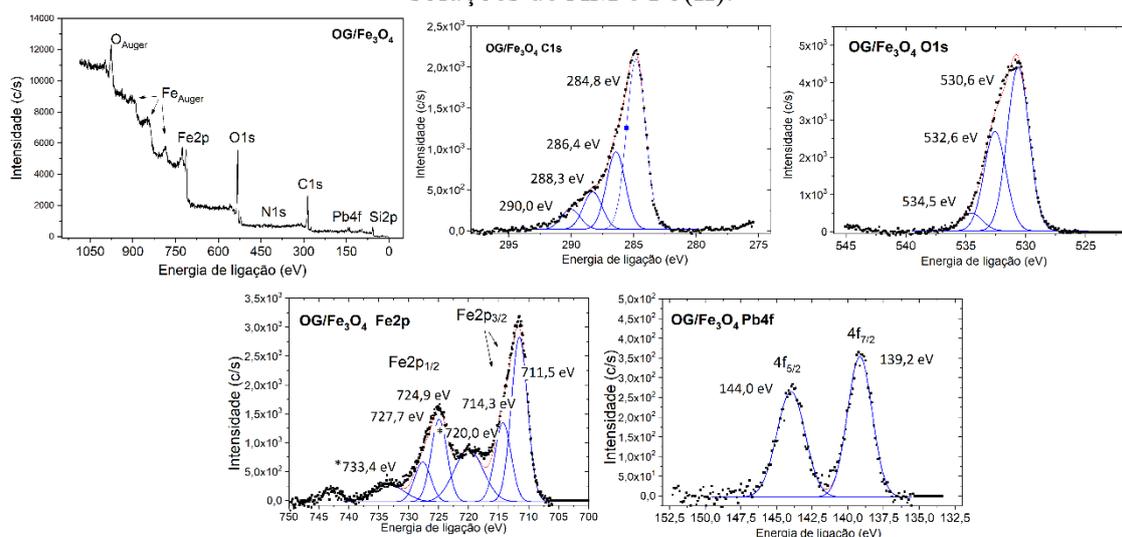
Para a investigação da composição e do estado de oxidação do cátion adsorvido sobre os materiais, análises de XPS foram realizadas. Os espectros relativos ao OG (Figura 27), OG/Fe₃O₄ (Figura 28), OG/ α -Fe₂O₃ (Figura 29), SGS (Figura 30) e RSGS (Figura 31) são exibidas abaixo com as respectivas discussões.

Figura 27. Espectros de fotoelétrons de raios-X para OG após o tratamento de soluções de AM e Pb(II).



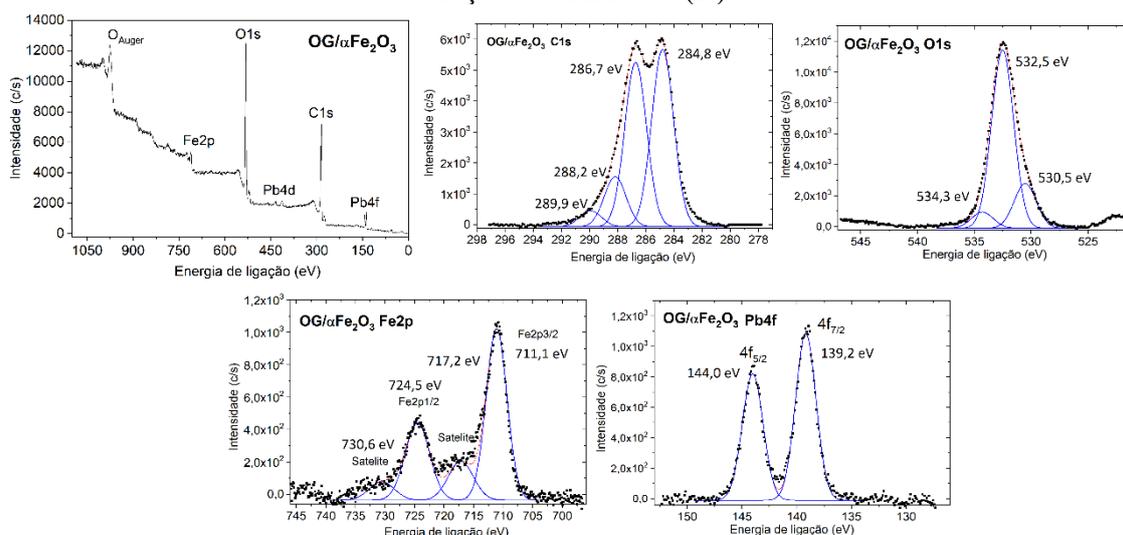
Nos espectros fotoeletrônicos de OG, pode-se observar a presença dos picos característicos da estrutura em C1s para 284,8 eV (C=C; C-C), 286,8 eV (C-OH; C-O-C; C=O) e 288,6 eV (O-C=O) e em O1s 534,5 (O-H) e 532,5 eV (C=O; C-O). No entanto, algumas mudanças podem ser observadas em relação a Figura 11 para o material puro, como a redução da intensidade relativa do pico referente a C-OH, C-O-C, C=O, indicando que o Pb deve ter interagido preferencialmente com os álcoois, cetonas e éteres ao invés das carboxilas. Outra mudança importante é o surgimento do pico em 530,6 eV para O1s, que indica a formação de óxidos metálicos, corroborando a interação Pb-O que foi discutida anteriormente. O espectro de Pb 4f claramente demonstra a formação de PbO com 4f(7/2) em 739,1 eV e $\Delta = 4,7$ eV e ausência da ocorrência de Pb⁰ em ~736,9 eV. Picos satélites de menor intensidade apontam a possível formação de Pb₃O₄ e PbO₂ (137,7 eV), com o Pb em diferentes estados de oxidação (MOULDER *et al.*, 1992). Dessa forma, os principais mecanismos de adsorção de Pb(II) em OG devem ser a atração eletrostática e a complexação com átomos de oxigênio agindo como bases de Lewis, seguido da troca iônica por deslocamento do hidrogênio com álcoois, mas sem indício de participação das carboxilas e sem indícios do domínio sp² do OG na remoção de Pb.

Figura 28. Espectros de fotoelétrons de raios-X para OG/Fe₃O₄ após o tratamento de soluções de AM e Pb(II).



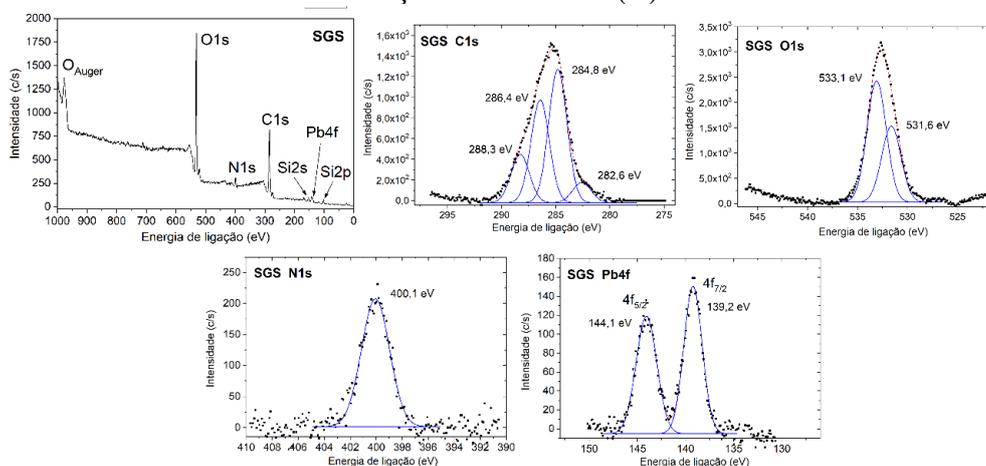
Para os espectros de OG/Fe₃O₄ pode-se observar pequenos deslocamentos nos picos relativos a C1s, porém sem alteração significativa na intensidade relativa. Em O1s, há um aumento da intensidade do pico relacionado a M-O, sugerindo a formação de PbO. O espectro de Pb4f indica que nesse caso ocorre somente a formação de PbO, devido a ausência de picos satélites, corroborando o que foi visto anteriormente. A substituição isomórfica de átomos de Fe da magnetita por átomos de Pb ajudaria a explicar porque o material perdeu eficiência de adsorção a partir do segundo ciclo, mas não condiz com a eficiência fotocatalítica observada ao longo dos cinco ciclos, já que Pb não pode participar da reação de Fenton e também não condiz com as diferenças entre os raios iônicos do Pb(II), Ca(II) e Fe(II), que são muito elevadas. Dessa forma, para OG/Fe₃O₄ não deve ter havido troca iônica, mas complexação dos átomos de Pb na estrutura da magnetita e naturalmente as mesmas interações discutidas para o OG. A redução na intensidade relativa dos picos correspondentes aos elétrons de Fe 2p(3/2) e 2p(1/2) e o surgimento de um novo pico em 733,4 eV deve indicar mudanças nos átomos de Fe que podem estar associadas ao processo fotocatalítico.

Figura 29. Espectros de fotoelétrons de raios-X para OG/ α Fe₂O₃ após o tratamento de soluções de AM e Pb(II).



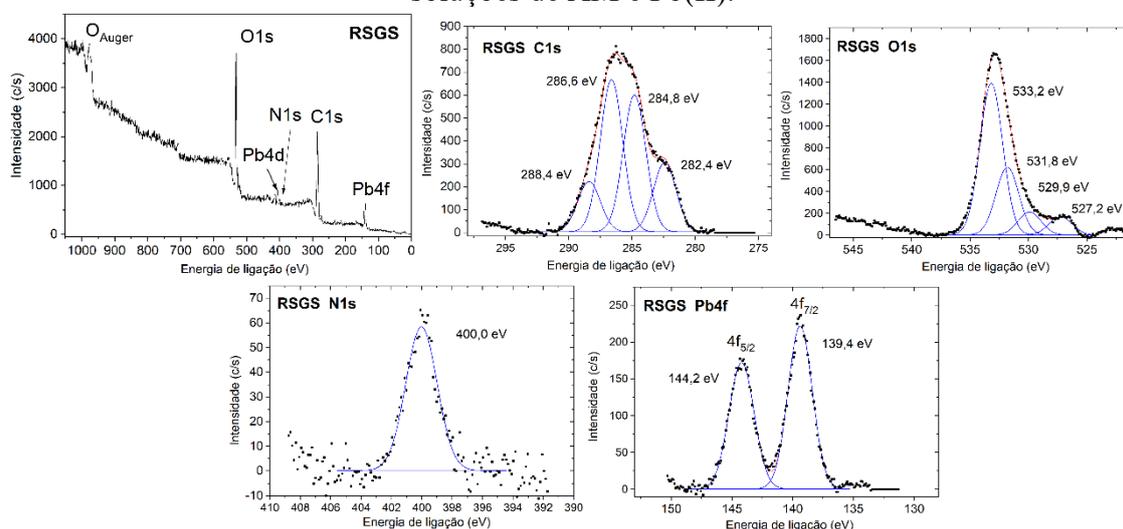
Os espectros fotoeletrônicos relativos a C1s e O1s para OG/ α Fe₂O₃ são semelhantes a OG, e o pico relativo à interação Fe-O em O1s (530,5 eV) mostrado na Figura 29 não demonstra diferenças significativas da Figura 4.4. Dessa forma, a adsorção de Pb deve ocorrer nos grupos oxigenados de OG sem interferência dos cristais de hematita. Isso explicaria as capacidades de adsorção ligeiramente mais baixas para OG/ α Fe₂O₃ em comparação a OG/Fe₃O₄ que foram observadas nos ensaios cinéticos. Apenas pequenos deslocamentos de sinais são observados em Fe2p em comparação a Figura 11, demonstrando que a estrutura característica de Fe₂O₃ não deve ter sido comprometida ao longo do experimento cinético. A formação de PbO é evidente no espectro relativo à Pb4f, como ocorreu nos outros nanomateriais, suportando a participação dos mecanismos de complexação com alguns grupos oxigenados do OG.

Figura 30. Espectros de fotoelétrons de raios-X para SGS após o tratamento de soluções de AM e Pb(II).



Análises dos materiais derivados de algas marrons foram realizadas por Nascimento Júnior (2019). O autor relacionou os picos 282,5 eV (carbetos), 284,8 (carbono sp^2 e sp^3), 286-287 (hidroxilas e carbonilas) e 288,5 eV (carboxila) à presença dos componentes da parede celular das algas marrons. Apenas ligeiras mudanças na intensidade relativa dos picos podem ser observadas para C1s. Para O1s, é possível observar o pico relativo à formação do óxido de metal em 531,6 eV e os resultados são confirmados no espectro de Pb4f, indicando a formação de PbO e ausência de Pb^0 , Pb_3O_4 e PbO_2 . O sinal observado em 400,1 eV (N1s) pode ser relacionado às aminas primárias presentes na estrutura das algas. Resultados semelhantes foram encontrados para a adsorção de íons Cu(II) por Nascimento Júnior (2019).

Figura 31. Espectros de fotoelétrons de raios-X para RSGS após o tratamento de soluções de AM e Pb(II).



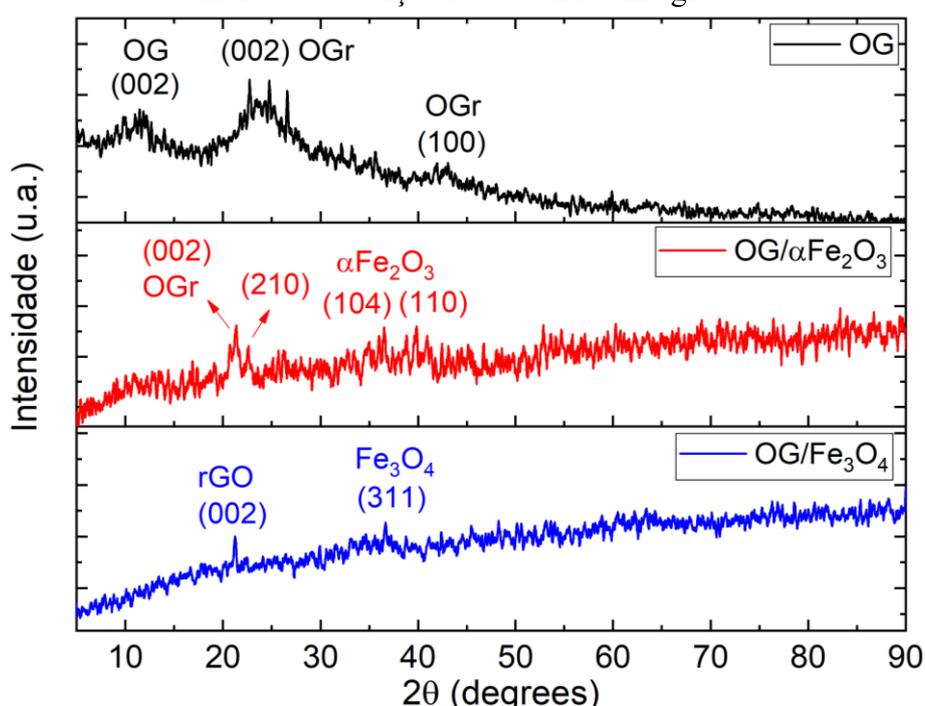
Os resultados obtidos para RSGS são muito semelhantes aos obtidos para SGS, indicando a formação de PbO. No entanto, a intensidade relativa dos picos apresentados em C1s (286,6 e 288,4 eV) e a possibilidade de deconvolução em outros picos relativos à formação de PbO (entre 528 e 531 eV) observado em O1s (Figura 31) deve indicar que há uma variedade maior de grupos oxigenados atuando como bases de Lewis na captura de cátions metálicos em RSGS comparado a SGS. Esse resultado pode justificar o fato de que mesmo após a remoção do ácido algínico, o adsorvente apresenta capacidades de adsorção semelhantes a SGS, como foi mostrado nos experimentos anteriores. A separação entre os dubletos de $\Delta \sim 4,8$ eV para ambos os materiais indica que os mecanismos de abstração de Pb são similares e devem envolver principalmente os átomos de oxigênio, como se era esperado. A presença de Pb no estado $2+$ aponta para

mecanismos de complexação, troca iônica e atração eletrostática e ausência de quimissorção, o que está de acordo com as altas capacidades de recuperação dos cátions Pb(II) com a utilização de HNO₃.

5.7.2 Investigação da integridade dos nanomateriais para fotocatalise

Análises de DRX e MEV/EDS foram realizadas para os nanomateriais utilizados após 5 ciclos de adsorção e fotocatalise integrada. Os difratogramas são apresentados na Figura 32 e as micrografias na Figura 33.

Figura 32. Difratogramas de raios-X para os nanomateriais de OG após cinco ciclos de ensaios de adsorção fotocatalítica integrada.



De acordo com as análises de DRX, OG e OG/αFe₂O₃ sofreram redução e desaparecimento, respectivamente, dos picos intensos na região de 2θ = 10° (Figura 10) e o aparecimento dos picos em torno de 21-23°, que correspondem ao OGr (KHURANA *et al.*, 2018; KUMAR; KAUSHIK; PUROHIT, 2022). Para OG/Fe₃O₄, ainda pode ser observado os sinais relativos a OGr (002) 21.2° e magnetita (311) 35.6° que foram observados anteriormente na Seção 4.2. Todavia, os difratogramas dos três materiais apresentaram bastante ruído e poucos picos definidos com intensidade, característicos de materiais de elevado domínio amorfo.

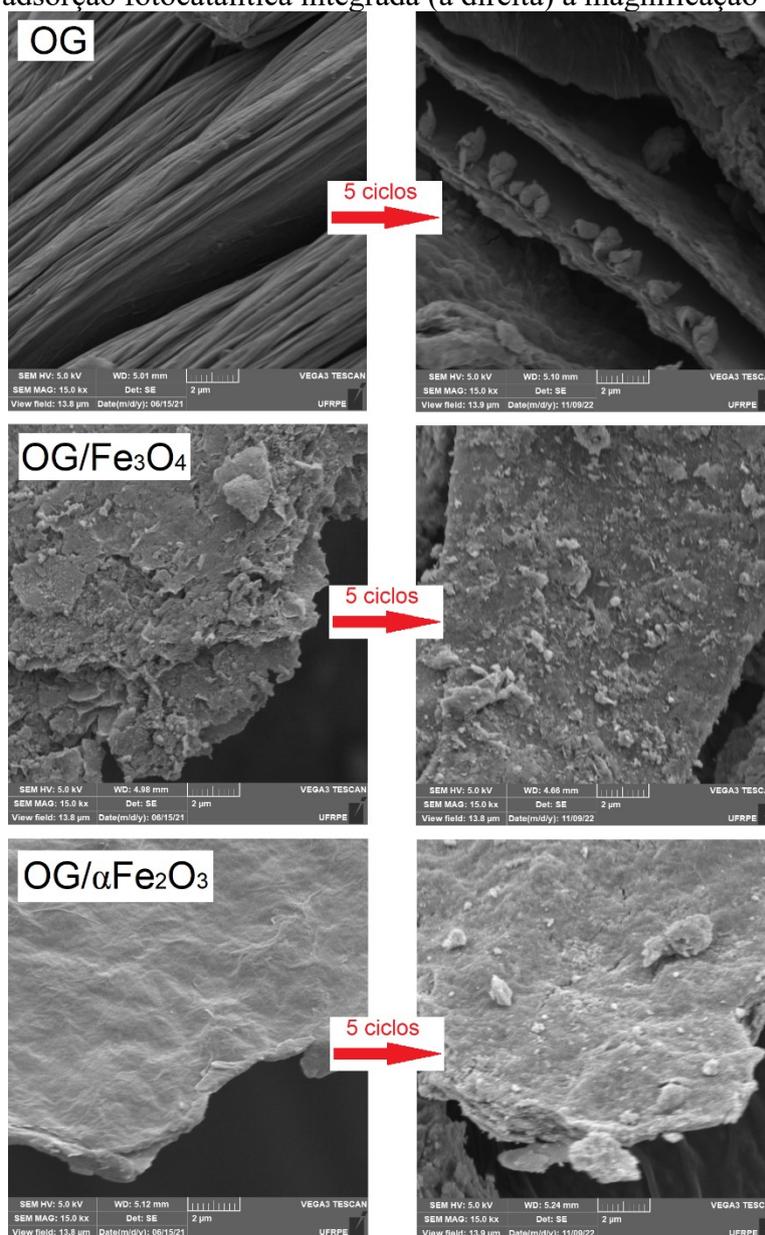
Devadoss *et al.* (2019) reportaram os efeitos da incidência de radiação γ na mudança de estrutura da superfície, ambiente químico e propriedades hidrofílicas do OG.

A radiação pode induzir a ionização na estrutura do material durante a captura de elétrons ou lacunas, e deslocar átomos de carbono para fora da rede cristalina do OG, associando a fotocatalise as mudanças na composição química e no empilhamento das camadas do material. Nesse trabalho, o uso da radiação UV-C e do H_2O_2 deve ter contribuído para a redução dos materiais e criação dos defeitos de oxigênio, comprometendo a estrutura cristalina dos materiais e gerando difratogramas com menor definição e maior ruído que para os materiais antes do processo.

Para o difratograma de OG, o aparecimento do plano basal 100 indica uma crescente do domínio de carbono amorfo na estrutura do material e corrobora a redução do OG. Esse resultado está de acordo com as observações do material, que formou flocos sedimentados após a agitação foi cessada e apresentou uma coloração negra após os ensaios do 5º ciclo. Kumar *et al.* (2022) observaram resultados semelhantes após ensaios de fotocatalise de Bisfenol A, Azul de Timol e Ciprofloxacina.

Para OG/ αFe_2O_3 , além do sinal relativo a OGR, é possível observar o aparecimento de alguns picos relativos à estrutura da hematita, que não puderam ser observados anteriormente na Figura 10. Anteriormente foi concluído que os cristais de hematita se formaram entre as camadas de OG, e a mudança causada no empilhamento das camadas pode ter exposto a fase romboédrica característica da hematita à passagem dos raios-X. Também foi observado o escurecimento da coloração do OG/ αFe_2O_3 após 5 ciclos, e além disso, o material demonstrou comportamento magnético considerável a temperatura ambiente, o que pode ser um indício de que a hematita foi convertida em γFe_2O_3 , que é facilmente obtida na oxidação de αFe_2O_3 a baixas temperaturas (MCELHINNY; MCFADDEN, 2000).

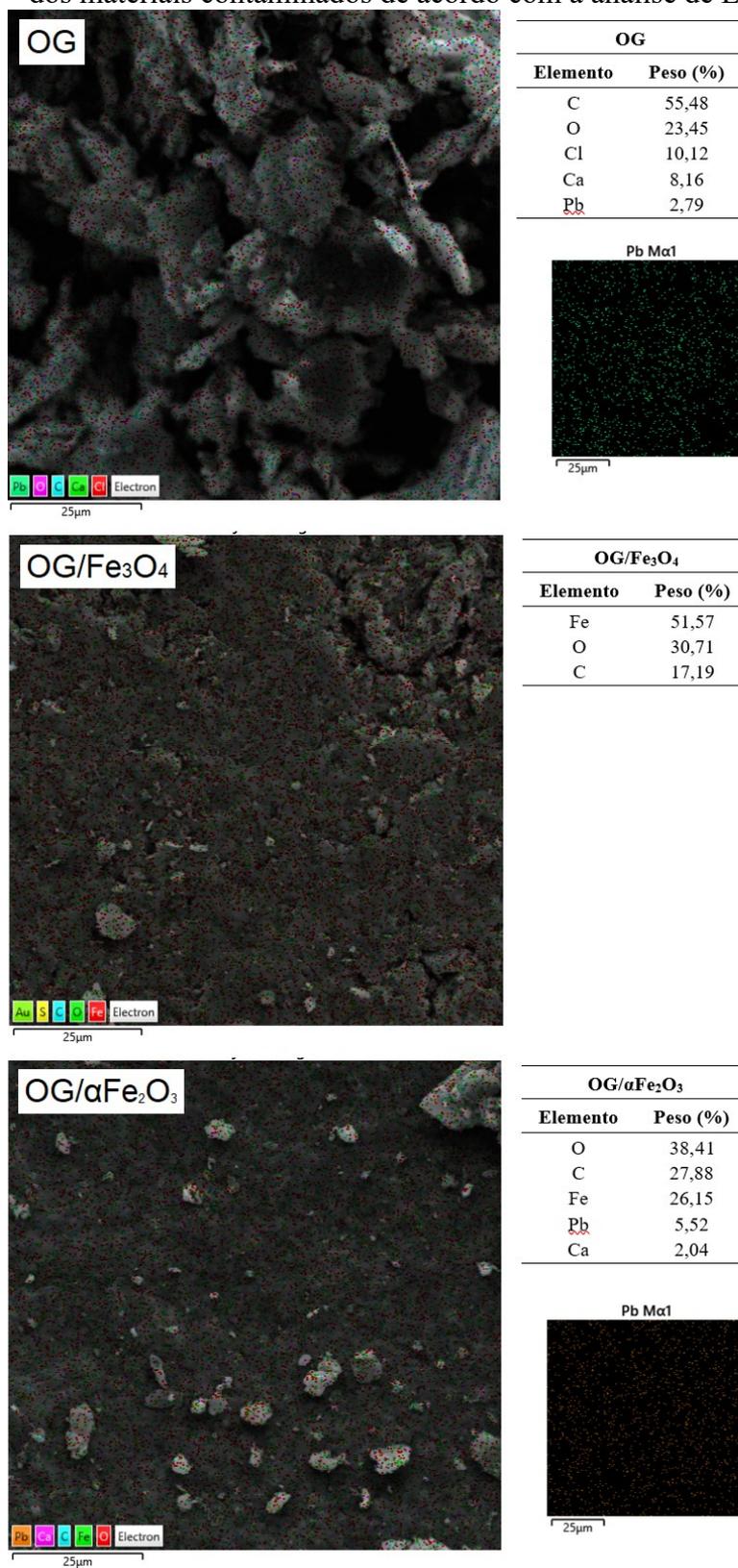
Figura 33. Micrografias eletrônicas dos nanomateriais puros (à esquerda) e após 5 ciclos de adsorção fotocatalítica integrada (à direita) a magnificação de 15000x.



Como pode ser visto na Figura 33, o aspecto das superfícies de OG e OG/ α Fe₂O₃ apresenta mudanças significativas associadas a redução dos materiais, principalmente a perda da estrutura fibrilar lisa característica dos materiais de OG para uma estrutura mais rugosa, corroborando os resultados do DRX. Já para OG/Fe₃O₄ as diferenças são menos significativas, corroborando os resultados de DRX (Figura 10) que demonstraram que o nanomaterial havia sofrido redução parcial do OG e XPS (Figura 11), que revelaram uma interação mais intensa entre o Fe (magnetita) e os grupos oxigenados do OG. Dessa forma, a estrutura do OG/Fe₃O₄ foi a mais preservada ao longo dos ciclos do processo fotocatalítico em comparação aos outros nanomateriais. A Figura 34 traz a composição

elementar e o espectro de disposição dos elementos sobre a micrografia das análises de EDS.

Figura 34. Composição elementar e distribuição dos elementos ao longo da superfície dos materiais contaminados de acordo com a análise de EDS.



Os resultados das análises de EDS apresentaram teores de Pb da ordem de 2,79 e 5,53% (peso) nos materiais OG e OG/ α Fe₂O₃, respectivamente. O escaneamento das imagens demonstrou uma distribuição homogênea de metal sobre a superfície de ambos os nanomateriais, o que indica que a adsorção ocorre em todos os grupos oxigenados e hematita para o nanocompósito, ao longo de toda a superfície dos materiais (Figura 34). Teores de Ca e Cl foram observados sobre a superfície dos materiais também, remanescente das etapas de lavagem com CaCl₂. O Ca(II) pode atuar como trocador iônico liberando os íons de Pb(II) em solução em conformidade com os resultados da Figura 23, já que os íons tem a mesma carga. Para OG decorado com magnetita não foi observado Pb sobre o material. Como mostrado na Figura 23, os teores de Pb adsorvidos foram negativos indicando a liberação de Pb durante as lavagens e a ineficiência de OG/Fe₃O₄ em recuperar mais cátions Pb(II) nos ciclos seguintes.

Apesar das mudanças observadas para os materiais, foi possível concluir de acordo com os resultados apresentados na Subseção 5.6.1 que todos os nanomateriais não apresentaram perda de eficiência significativa na mineralização do contaminante orgânico no processo de fotocatalise nem tampouco na adsorção do poluente inorgânico ao longo dos ciclos, apenas o OG/Fe₃O₄ demonstrou ineficiência na adsorção de Pb(II) cuja razão foi atribuída a escolha do eluente.

5.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS NA SELEÇÃO DOS MATERIAIS

Como foi apresentado nos resultados anteriormente, os materiais de OG apresentam a vantagem da remoção instantânea, devido a sua natureza nanométrica e propriedades hidrofílicas atingindo equilíbrio de adsorção em segundos (Figura 18). Foi possível constatar que o plano basal sp² do OG desempenhou papel fundamental na adsorção das contaminantes orgânicos aromáticos catiônicos pelo mecanismo de empilhamento de ligações π - π , e que a presença de óxidos de ferro permitiu não somente melhores capacidades de adsorção de contaminantes orgânicos aniônicos, como também altas taxas de mineralização/oxidação da matéria orgânica por meio do processo Fenton (Figuras 17, 23 e 24 e Tabela 11).

No entanto, embora tenham sido obtidas capacidades de adsorção competitivas com outros materiais semelhantes apresentados na literatura, a remoção dos contaminantes inorgânicos metálicos (Pb²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺) em ensaios monocomponente e multicomponente demonstrou a limitação de todos os nanomateriais de OG em alcançar

altos percentuais de remoção para concentrações de metais tipicamente encontradas em efluentes reais e pesquisas científicas.

Os biomateriais derivados de alga foram capazes de alcançar percentuais de remoção em torno de 100% para os cátions metálicos (Figura 16 e Tabela 10) e apresentaram resultados muito satisfatórios para a remoção de ambos os poluentes, orgânicos e inorgânicos, em suas concentrações típicas (Figuras 18 e 19). Os resultados obtidos em ensaios de operação contínua em leito fixo demonstraram viabilidade da aplicação dos biomateriais abundantes tanto na purificação de volumes maiores de água quanto na recuperação do metal de interesse em soluções concentradas. RSGS apresentou um melhor desempenho no geral que SGS (Figuras 25 e 26). Porém, os biomateriais não tem potencial para participação em processos de oxidação da matéria orgânica no meio aquoso.

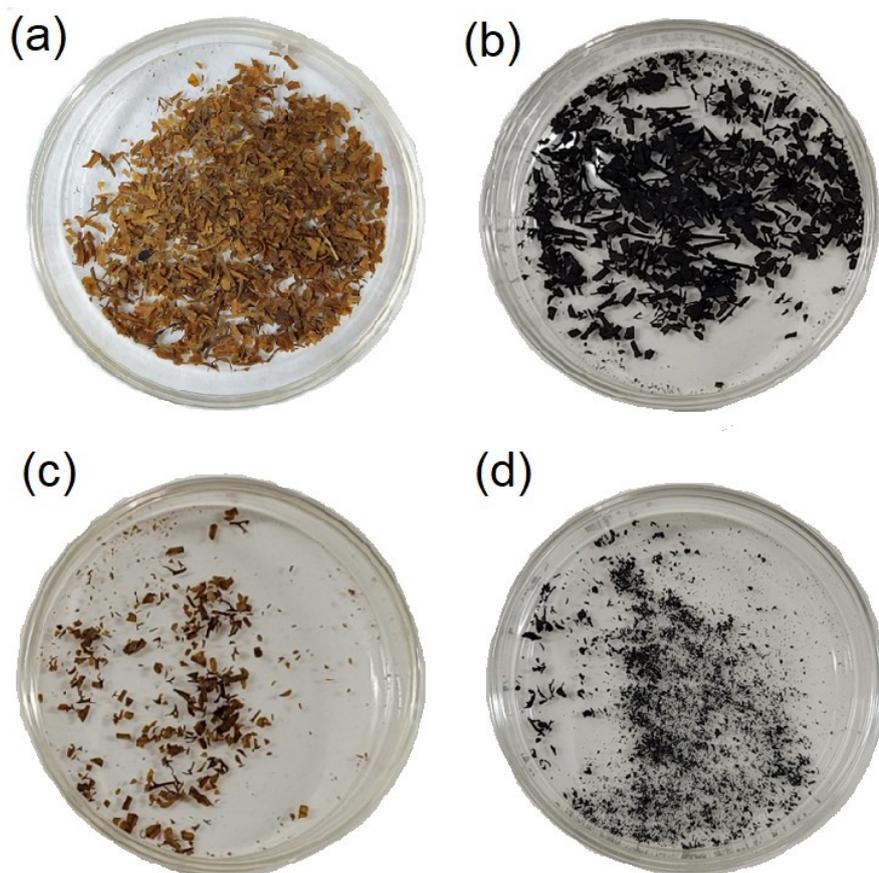
Imobilizar materiais nanométricos de OG sobre macromateriais é uma alternativa muito promissora para o tratamento de efluentes. Os ensaios em colunas de leito fixo são fundamentais para a operação em larga escala, porém a operação com partículas nanométricas é inviável em função do empacotamento e da perda de carga excessiva ao longo do sistema, além de que o projeto precisaria contemplar a utilização de membranas. A presença desses nanomateriais também tem o potencial para conferir propriedades fotocatalíticas aos biomateriais, integrando às operações avançadas de tratamento a fim de alcançar sistemas capazes de tratar uma ampla variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos.

Sendo assim, para a produção do material AFCl, OG/ α Fe₂O₃ foi selecionado como nanomaterial após ter apresentado as maiores capacidades de adsorção e percentuais de remoção para os metais e poluentes orgânicos aniônicos, maiores taxas de mineralização de orgânicos e a capacidade de operação em ciclos com menor perda de eficiência fotocatalítica. Embora RSGS tenha apresentado capacidades de adsorção e percentuais de remoção competitivos e desempenho superior nos ensaios de fluxo contínuo, SGS foi escolhido como suporte para o nanomaterial pois apresentou melhor estabilidade mecânica para os procedimentos de imobilização. Durante os ensaios de adsorção-fotocatálise integrada com adição de H₂O₂ e exposição à radiação UV-C, foi observado que a integridade de RSGS foi rapidamente comprometida, liberando matéria orgânica no sistema e afetando as capacidades de adsorção.

6 DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE AFCI A PARTIR DE ALGAS SARGASSUM E OG/ α Fe₂O₃

Duas metodologias foram avaliadas na produção do AFCI como descrito na seção 3.1.5: a co-precipitação da hematita assistida por ultrassom em solução de OG e SGS e a impregnação química do OG/ α Fe₂O₃ em SGS. Adicionalmente, os dois materiais foram submetidos a calcinação de 300°C por 4 horas. Os materiais produzidos podem ser observados na Figura 35.

Figura 35. OG/ α Fe₂O₃ imobilizados em alga marinha marrom (SGS) e co-precipitação da hematita (a) e por impregnação química (b) assistidas por ultrassom e após etapa adicional de calcinação a 300°C (c e d).



Os materiais desenvolvidos por co-precipitação da hematita a partir do Fe(NO₃)₃ em solução contendo OG e SGS (à direita na Figura 35) apresentaram uma coloração tipicamente laranja, o que pode ser um indicativo de que Fe(III) interagiu com os grupos oxigenados presentes em toda a superfície de SGS e alteram a cor do material final em toda sua extensão. Ao final da reação, as partículas de SGS foram separadas para secagem, porém foi notada uma grande quantidade de OG em suspensão, que deveria ter sido convertido em OG/ α Fe₂O₃. Essas observações puderam ser confirmadas pelas

propriedades hidrofóbicas do material em suspensão, que decantou naturalmente após alguns minutos diferentemente do OG.

Observando a cor característica dos materiais desenvolvidos por impregnação química do OG/ α Fe₂O₃ (à esquerda na Figura 35), pode-se notar a coloração marrom muito escura, semelhante ao material de OG em solução. Esse foi um indicativo de que a imobilização de OG/ α Fe₂O₃ foi realizada com sucesso sobre a superfície de SGS, que apresenta uma coloração esverdeada quando seca (Figura 7). Pode-se observar também que a etapa de calcinação causou uma redução significativa no diâmetro médio das partículas do AFCI se comparado ao material seco a 60°C. Como esperado, esse fato deve estar relacionado a degradação térmica de macromoléculas presentes na estrutura da SGS.

Para selecionar o método de produção do AFCI, ensaios de estabilidade mecânica e análises termogravimétricas foram conduzidos.

6.1 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE MECÂNICA DAS PARTÍCULAS AFCI

A Tabela 15 demonstra os valores obtidos nos testes realizados com os materiais em solução expostos à radiação UV-C.

Tabela 15. Testes de integridade mecânica dos materiais produzidos.

Método	m ₀ (mg)	m _f (mg) ^a	pH	$\lambda_{257\text{ nm}}$ (u.a.)	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-2}$)	[Fe] (mg.L ⁻¹)
CP (1)	10,8	9,3	4,00	0,242	46,04	3,6125
CP(2)	10,2	9,9	4,13	0,091	40,69	1,7554
IQ (1)	10,4	10,2	3,66	<LD	86,56	<LD
IQ (2)	10,1	9,1	3,74	<LD	66,58	<LD
CP300 (1)	10,0	-	3,64	0,145	192,02	9,7568
CP300 (2)	10,1	-	3,45	0,086	209,21	11,5188
IQ300 (1)	10,2	-	4,68	0,288	465,02	<LD
IQ300 (2)	10,0	-	4,59	0,260	222,8	<LD

^aNão foi possível pesar a massa dos materiais calcinados pois após os ensaios as partículas se reduziram a diâmetros médios que impossibilitaram a separação.

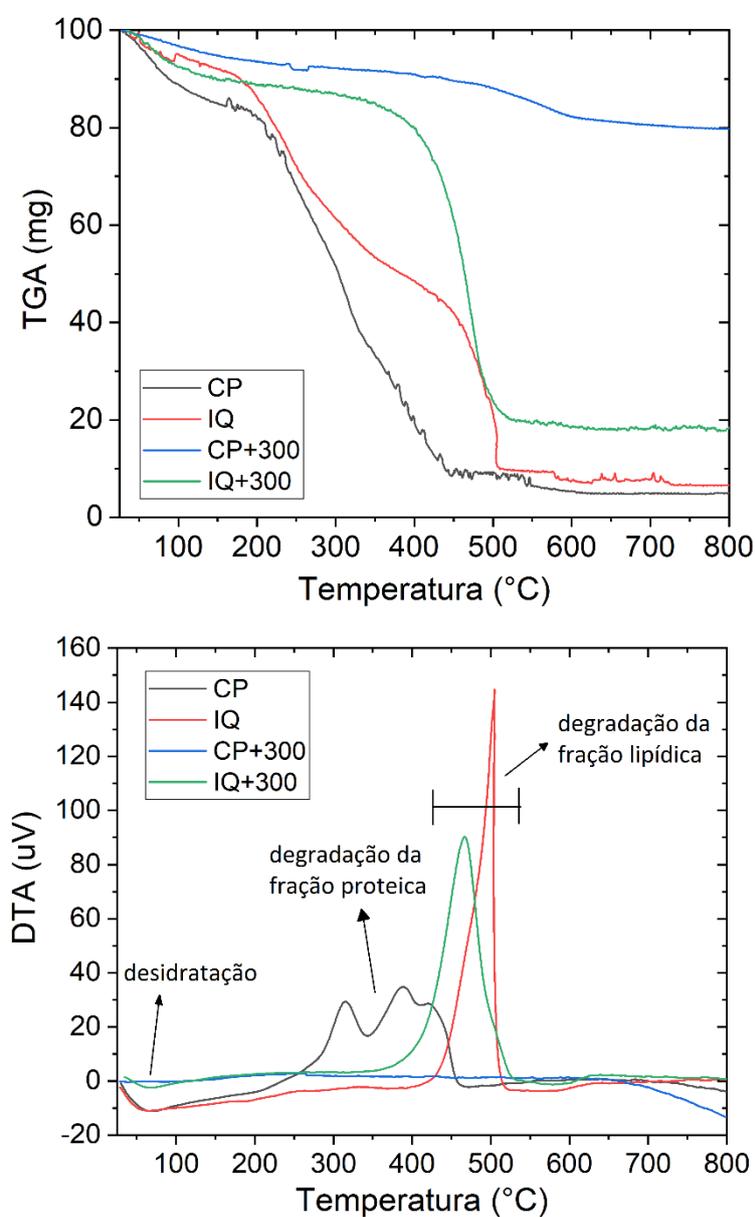
A etapa de calcinação deve ter causado danos às estruturas de ambos os materiais pois não foi possível recuperá-los para realizar a estimativa de perda de massa e foram observados teores significativos de matéria orgânica aromática na solução (o teor de matéria orgânica foi medido relativamente por absorção de radiação UV). Para os materiais CP e IQ, foram observadas pequenas perdas de massa, que podem estar inerentes as etapas de separação e secagem, como pode ser visto na Tabela 15. No entanto,

CP apresentou lixiviação de Fe significativa e perda de matéria orgânica aromática significativa, que pode ser observado pelas análises de espectroscopia de UV-Visível.

6.2 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS PARTÍCULAS AFCI

As análises termogravimétrica e térmica diferencial podem demonstrar processos físicos e químicos característicos da composição dos materiais a partir da interação desses materiais com a atmosfera frente a processos de aquecimento (YU *et al.*, 2008). As análises térmicas para os biocompósitos AFCI estão exibidas na Figura 36.

Figura 36. Análise termogravimétrica (à esquerda) e diferencial térmica (à direita) dos materiais produzidos.



Como pode ser visto na Figura 36, as menores perdas de massa foram encontradas para CP+300 (apenas 20%). Tanto IQ+300 quanto CP produziram perfis de degradação termogravimétrica com apenas um degrau característico, com acentuada perda de massa até 500°C e 450°C, respectivamente. Apenas IQ apresentou o perfil típico de perda de massa de algas marrons com dois degraus relativos às três etapas de decomposição do biomaterial: desidratação, seguida da decomposição da fração proteica e por último a degradação da fração lipídica e formação do carvão. Resultados semelhantes foram mostrados por Yu e colaboradores (2008) para algas *Laminaria japonica* e por Biswas e colaboradores (2017) para algas *Sargassum tenerrimum*. Em função das proporções de nanomaterial para biomaterial serem baixas, é esperado que as propriedades do biocompósito sejam mais próximas do biomaterial.

Ainda na Figura 36, pode-se observar que CP+300 não apresentou processos de liberação ou consumo de energia significativos relativamente, enquanto que IQ+300 demonstrou apenas um pequeno consumo de energia relativo à desidratação ($T < 100^\circ\text{C}$) e um pico de liberação de energia considerável, que deve estar relacionado a combustão do material com consumo da fração e formação do carvão. Nas algas, essa etapa endotérmica é reportada sempre relacionada à altas liberações de energia em $T > 400^\circ\text{C}$, como discutido por Biswas *et al.* (2017). Para CP e IQ é possível observar na Figura 36 um consumo de energia mais significativo, relacionado ao maior teor de umidade desses materiais, que não passaram por processos térmicos de calcinação. CP exibe alguns picos exotérmicos que podem ser associados à degradação das frações proteicas e lipídicas da alga, ocorrendo a $T < 450^\circ\text{C}$ e denotando a co-precipitação não houve melhora significativa da estabilidade térmica do material. Por outro lado, IQ exibe um pico relativo à combustão do material somente a $T = 500^\circ\text{C}$. Li, Liu e Ma (2011) também encontraram maior estabilidade térmica para biocompósitos de OG/amido de ervilha plastificado.

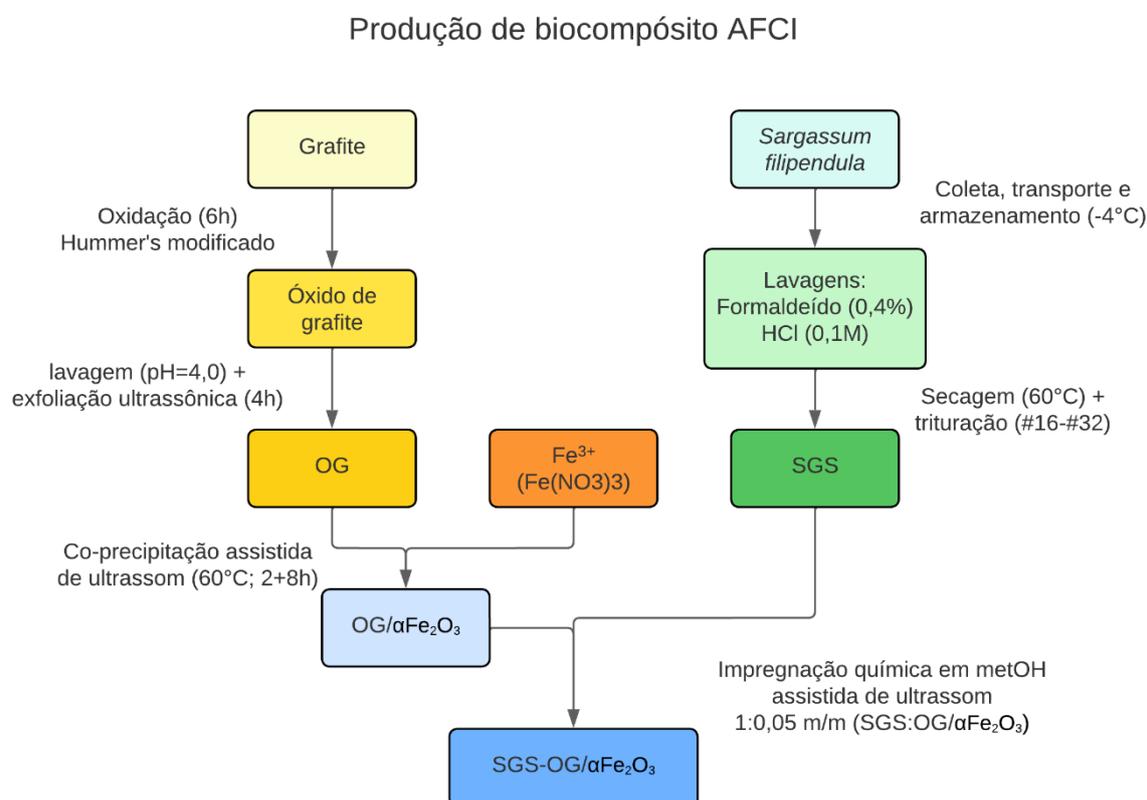
A análise de DTG aponta para o fato de que o material CP deve conter quantidades pequenas ou nulas de OG, uma vez que após a calcinação, não há liberação de moléculas de água em CP+300, mas há em IQ+300. Esse resultado é reforçado pelo aspecto visual das partículas de CP que apresentam uma coloração alaranjada, que difere dos nanomateriais de OG. Sendo assim, acredita-se que na metodologia de co-precipitação íons de Fe(III) são complexados pelos grupos oxigenados do ácido algínico da alga, não havendo a formação dos cristais de hematita, porém havendo a formação de OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, que não é suportado sobre o biomaterial e é lixiviado durante as lavagens.

6.3 CONSIDERAÇÕES ACERCA DA METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DE AFCI

A metodologia de impregnação química sem calcinação (IQ) foi a única que produziu um material que não lixiviou matéria orgânica e Fe. A mesma apresentou um perfil termogravimétrico semelhante ao do biomaterial com melhoramento da estabilidade térmica, corroborando os resultados esperados. Além disso, as características dos materiais desenvolvidos por co-precipitação não apresentaram o aspecto esperado para o material, apresentando a coloração alaranjada (típica dos óxidos de Fe(III)) e evidenciando a ausência de OG.

Dessa forma, a metodologia de preparação do AFCI foi definida como o método de impregnação química e alguns ajustes foram realizados na proporção SGS:OG/ α Fe₂O₃ (m/m) até chegar-se ao valor de 1:0,05, que se assemelha a outros trabalhos reportados na literatura (TARA *et al.*, 2020a, 2020b; VIGNESH *et al.*, 2014). Um fluxograma foi preparado com as principais etapas na preparação dos materiais precursores até o desenvolvimento do material AFCI, objeto de estudo desta tese de doutorado (Figura 37).

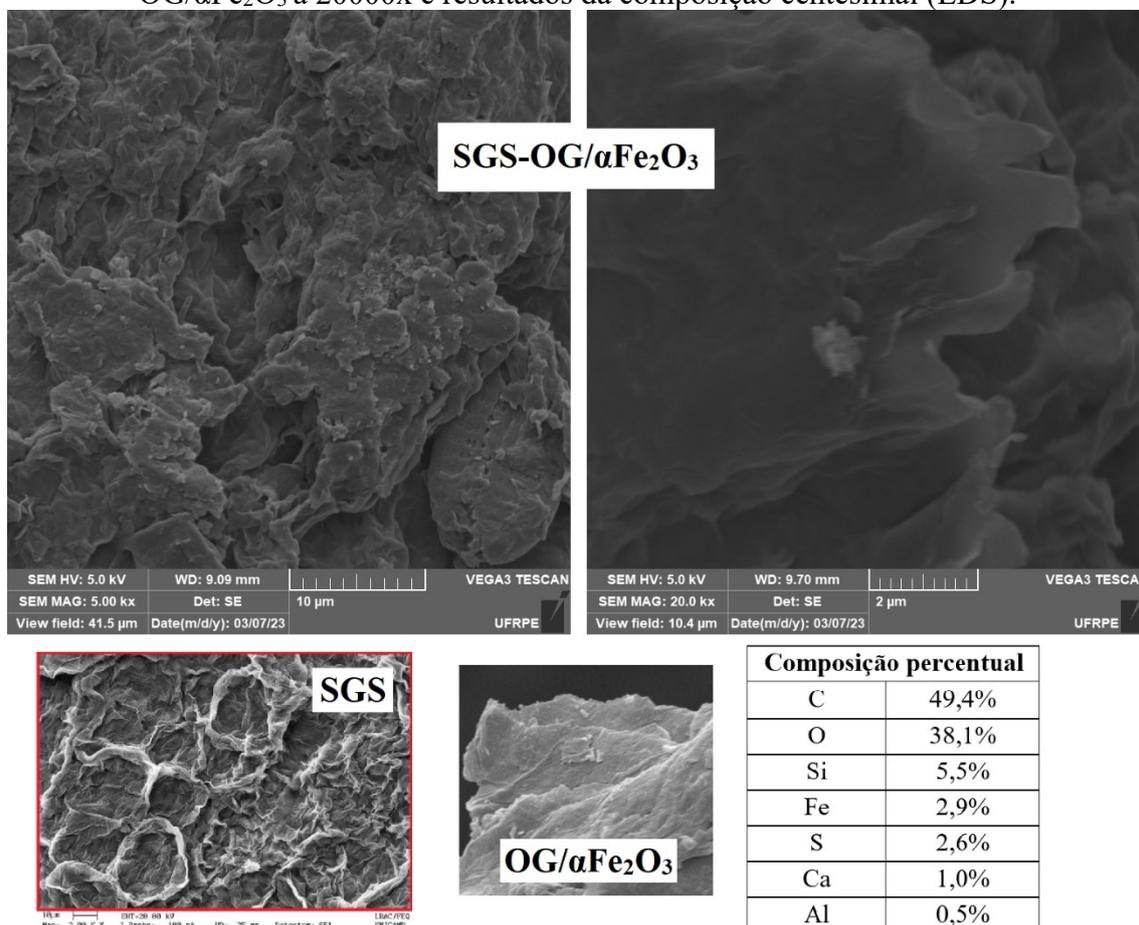
Figura 37. Desenvolvimento do AFCI SGS-OG/ α Fe₂O₃.



6.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL AFCI SELECIONADO

Microscopias eletrônicas do AFCI são exibidas na Figura 38.

Figura 38. Microscopias eletrônicas de SGS-OG/ α Fe₂O₃ em magnificações de 5000x (à esquerda) e 20000x (à direita), materiais precursores SGS (Nascimento Júnior, 2019) e OG/ α Fe₂O₃ a 20000x e resultados da composição centesimal (EDS).

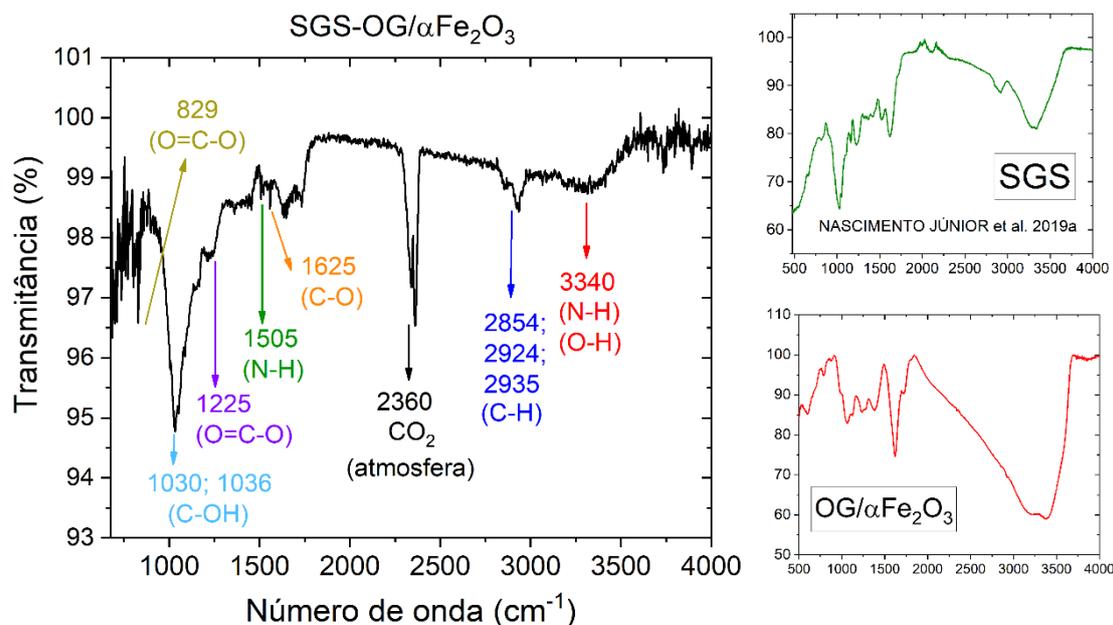


Como pode ser observado na Figura 38, o biocompósito SGS-OG/ α Fe₂O₃ apresentou uma estrutura rugosa e irregular semelhante a SGS e característica de biomateriais derivados de vegetais e algas, porém na ampliação de 20000x é possível perceber que a estrutura é bem menos rugosa, semelhante a OG/ α Fe₂O₃. É esperado da impregnação química que o material possua características de ambos os materiais, e que folhas de OG/ α Fe₂O₃, em se tratando de um material bidimensional, se acomodem sobre a superfície das partículas de algas e nas cavidades de seus poros, que são da ordem de $\sim 10^{-6}$ m, portanto maiores que os nanomateriais. Isso justifica o fato de que à maiores magnificações, a superfície tenda a se assemelhar mais a superfície do nanomaterial. Araújo *et al.* (2022) desenvolveram biocompósitos de OG suportados em ágar e também verificaram a suavização da estrutura superficial em análises de MEV/EDS.

A partir dos resultados da análise de EDS, é possível atestar a pureza do material, sendo a maior parte constituída de carbono e oxigênio, seguido de Si de ocorrência natural nas algas marinhas, 2,9% de Fe em composição relativo à presença da hematita, enxofre presente nos polissacarídeos sulfatados que compõe a parede celular da alga e também atuam nos mecanismos de adsorção de cátions metálicos e Ca, presente naturalmente na composição das estruturas de “caixa de ovo” do alginato da parede celular das algas marrons (BISWAS *et al.*, 2017). A pequena fração de Al em *Sargassum filipendula* foi anteriormente reportada por Do Nascimento Júnior, Da Silva e Vieira (2019); e Freitas, Vieira e Da Silva (2020).

A Figura 39 demonstra o espectro de infravermelho do AFCI desenvolvido.

Figura 39. Espectro de IV com transformada de Fourier para SGS-OG/ α Fe₂O₃ (à esquerda) e espectros dos materiais precursores (à direita).



Similarmente às análises de MEV, o espectro de transmitância na região do Infravermelho (Figura 39) demonstrou propriedades semelhantes a SGS. Os principais picos observados para OG/ α Fe₂O₃ (Figura 12), uma banda larga na região de 3400 cm⁻¹ referente ao estiramento de flexão das ligações O-H da água e um pico intenso e estreito em torno de 1620 cm⁻¹, relativo à vibração de C-O de carbonos sp² do plano basal do OG não são observados em SGS-OG/ α Fe₂O₃. Há também um novo pico em 2360 cm⁻¹ que não aparece em nenhum dos materiais, mas que foi relacionado com a variação de CO_{2(g)} na atmosfera no ambiente de medição durante a análise, e, portanto, desconsiderado. Pelalak *et al.* (2021) preparou um compósito a partir da imobilização de OG/Fe₃O₄ em

cinzas de carvalho e demonstrou em análises de FTIR, as propriedades do material semelhantes ao macromaterial, cinzas de carvalho, porém com o sinal característico das vibrações de O-H devido ao aumento da hidrofiliabilidade do material.

Não foi possível observar a vibração característica das ligações Fe-O (575 cm^{-1}), identificada para OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, no espectro de SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ em função da faixa de comprimento de ondas da análise ter variado de 675 a 4000 cm^{-1} . Foi possível relacionar o pico em 829 cm^{-1} à vibração das carboxilas dos grupos manurônicos e gulurônicos também reportados por Leal *et al.* (2010), o pico Lmais intenso na região de 1036 cm^{-1} associado às vibrações axiais de C-OH (álcoois) e a banda menor em 1225 cm^{-1} relacionada à vibração de O-C=O em ésteres, presentes no biopolímero fucoídano (BISWAS *et al.*, 2017; CECHINEL *et al.*, 2018; HE; CHEN, 2014). Na região de ~ 1400 e 1625 cm^{-1} são vistas as vibrações axiais simétricas e assimétricas, respectivamente, das carboxilas (C-O) e em 1505 cm^{-1} o sinal para as ligações NH_2 dos aminoácidos. A vibração das ligações C-H em carbonos alifáticos dos grupos metil extensivamente presentes na celulose é caracteristicamente observada na região de 2900 cm^{-1} . A banda larga na região de 3340 cm^{-1} é frequentemente presente nos materiais celulósicos devido as deformações angulares de N-H e O-H (BISWAS *et al.*, 2017; CECHINEL *et al.*, 2018; FOUREST; VOLESKY, 1996). A região ruidosa em ~ 750 e $\sim 3750\text{ cm}^{-1}$ podem ser associadas à imobilização do OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou a baixa resolução (4 cm^{-1}) de obtenção particularmente dessa análise.

As características superficiais do biocompósito AFCI estão demonstradas na Tabela 16 e foram obtidas por picnometria a gás hélio (pHe), porosimetria de mercúrio (pHg) e isotermas de fisissorção de N_2 (ASAP).

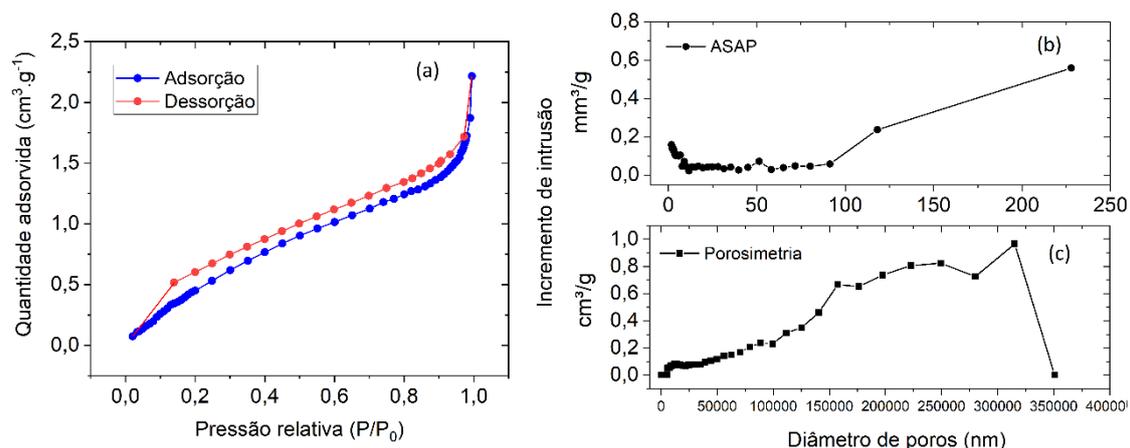
Tabela 16. Características superficiais e porosidade do biocompósito SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Propriedade	Análise ^a	SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\rho_{\text{real}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	pHe	3,6343
$\rho_{\text{parente}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	pHg	0,8604
ε (%)	-	38,92
Volume de poros BET ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	pHg	0,726
Diâmetro médio de poros BET (Å)	pHg	64030,4
Área superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	pHg	230,00
Volume de poros BET ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	ASAP	0,000116
Diâmetro médio de poros BET (Å)	ASAP	1,509
Área superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	ASAP	3,0753

De acordo com a Tabela 16, pode-se observar que a área superficial BET para o material é de 230 m²/g, resultado bastante atrativo para o emprego de biomateriais em adsorção. O diâmetro médio de poros obtido foi da ordem de 6,4 μm e a porosidade do material estimada em cerca de 39%, em concordância com a presença das partículas de macroalga marrons no biocompósito. Nas análises de fisissorção de N₂, foram observadas área superficial e diâmetro médio de poros muito menor, este último da ordem de Å. Esses resultados podem ser associados ao fato de que na análise de porosimetria, uma pressão é aplicada para a intrusão de Hg podendo ser possível preencher poros da ordem de μm - nm (10⁻⁶ até 10⁻⁹ m), enquanto que em ASAP, poros de ordem menor e mais superficiais podem ser investigados.

A Figura 40 exibe o resultado das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (a) e a distribuição de volume de poros obtidas por ASAP (b) e porosimetria de Hg (c).

Figura 40. Distribuição do diâmetro médio de poros de SGS-OG/ α Fe₂O₃.



Como pode ser observado na Figura 40a, as isotermas de fisissorção para o biocompósito AFCI se apresentaram claramente como sendo do tipo VI de acordo com a classificação da IUPAC (do inglês, União Internacional de Química Pura e Aplicada), havendo ciclo de histerese indicando que a adsorção deve ocorrer na presença de microporos (<2nm) associados à mesoporos (2-50 nm) (THOMMES *et al.*, 2015). É possível ainda ver o ponto de inflexão que indica a formação da primeira camada de adsorbato. Nascimento Júnior *et al.* (2018) reportaram a adsorção de Cu²⁺ e Ag⁺ acontecerem principalmente em macroporos de RSGS.

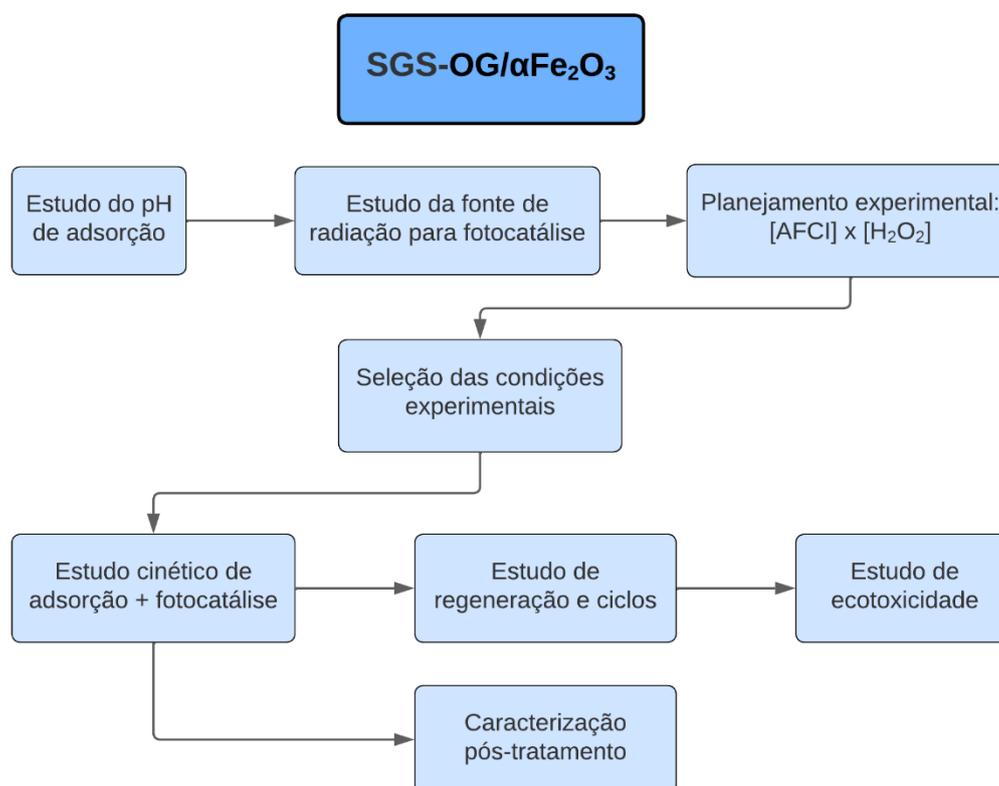
Algas marinhas apresentam a maior distribuição de volumes na sua estrutura macroporosa (>50 nm), como pode ser observado em Figura 40b e 40c. É possível concluir a partir das análises de distribuição de poros, que o biocompósito SGS-

OG/ α Fe₂O₃ desenvolvido apresenta principalmente microporos com um pico próximo a 2 nm (Figura 40b) e macroporos estando consequentemente, o maior volume de poros associado aos macroporos no intervalo 100 a 325 μ m (Figura 40c). Esses resultados indicam que o biomaterial apresenta as características tanto do macromaterial utilizado como suporte (SGS) quanto do nanomaterial empregado na imobilização (OG/ α Fe₂O₃), em conformidade com as análises de MEV/EDS, que sugeriram a presença dos nanomateriais sobre a superfície e nas cavidades dos poros do suporte. Sendo assim, espera-se que a imobilização dos materiais garanta a participação das estruturas porosas tanto de SGS quanto de OG/ α Fe₂O₃, produzindo um material apto a tratar diferentes tipologias de poluentes, como foi investigado na Seção 5.

7 AVALIAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE AFCI A PARTIR DE ALGAS SARGASSUM E OG/ α Fe₂O₃

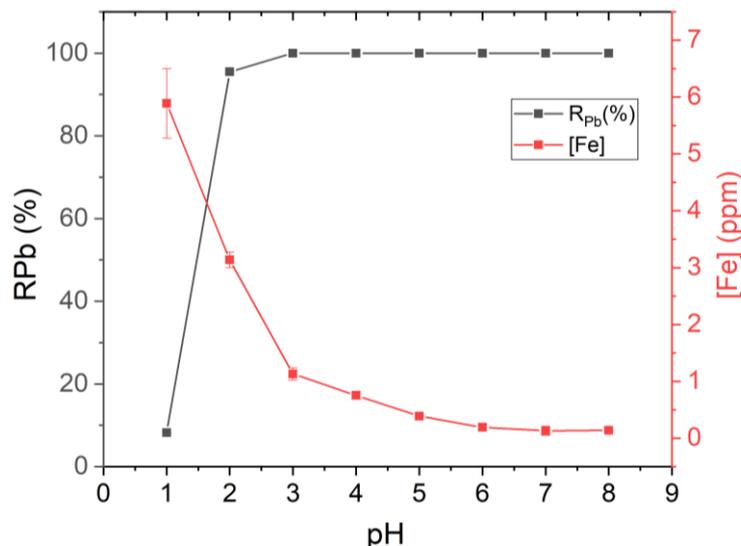
Para avaliar a eficiência do biocompósito AFCI produzido, alguns estudos foram realizados conforme a Figura 41. As concentrações iniciais dos contaminantes AM e Pb(II) foram mantidas equimolar ($C_0=0,1\text{mM}$), a fim de avaliar os efeitos da competição da adsorção binária.

Figura 41. Etapas de investigação da eficiência do adsorvente fotocatalítico integrado SGS-OG/ α Fe₂O₃.



7.1 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO

Variando o pH inicial dos sistemas entre 1,0-8,0 foi observado que a remoção de contaminante orgânico AM foi 100% em todos os casos para a adsorção. Dessa forma, esse parâmetro não foi levado em consideração na seleção de pH. A Figura 42 exhibe os resultados de remoção de Pb e lixiviação de Fe a diferentes condições de pH do sistema.

Figura 42. Estudo de pH da adsorção AFCI SGS-OG/ α Fe₂O₃.

Como pode ser observado na Figura 42, a remoção de cátions metálicos é máxima no biocompósito a partir de pH = 3,0, porém é possível perceber que a lixiviação de Fe é bem significativa até 2,0 e a partir de pH=3,0 exibe decréscimos menores com o aumento do pH. Meios muito ácidos promoverão a protonação dos grupos oxigenados característicos de SGS e OG devido ao excesso de concentração de H⁺. A remoção do excesso de H⁺ pela alcalinização promove a liberação desses sítios aumentando as forças de atração eletrostática entre adsorvente e adsorbato, sugerindo que esse mecanismo está presente na remoção de cátions metálicos em conformidade com os resultados apresentados por Nascimento Júnior e colaboradores (2018). Os ensaios foram feitos em duplicata e os desvios-padrão das medidas foram todos menores que 0,1 e para a maioria dos ensaios, não podem ser visualizados na Figura 42.

O efeito de remoção de Fe do material é indesejado devido à participação desse metal na reação de Fenton. O limite mínimo de quantificação da técnica analítica empregada para o Fe é de 0,5 ppm. Pode ser observado então que os teores de Fe nas amostras de pH 5,0 – 8,0 estão abaixo desses limites, corroborando os ensaios de integridade mecânica do material apresentados na Seção 6.1. Os ensaios com pH \geq 3,0 produziram amostras que atendem a legislação CONAMA 430/2011 de descarte de efluentes a respeito de [Pb] (Tabela 1) bem como em ensaios com pH \geq 5,0 a respeito de [Fe].

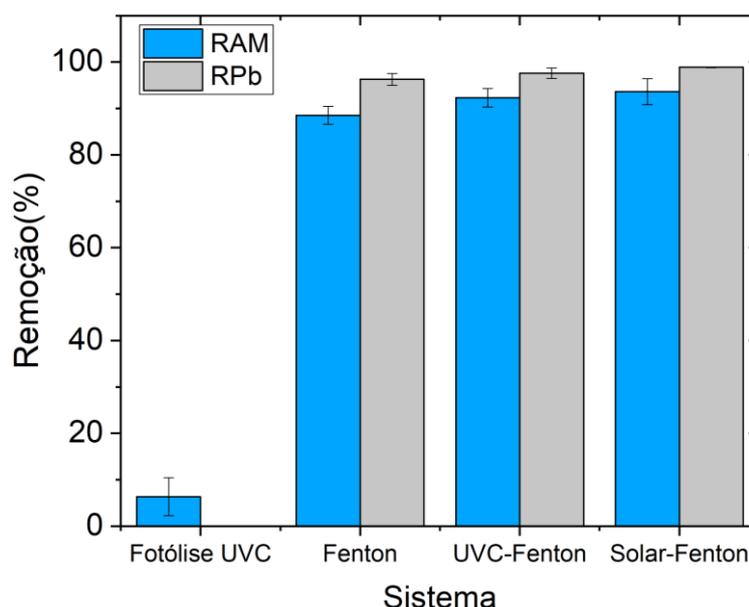
Tara e colaboradores (2020a) prepararam um biocompósito de Cominho Negro-OG/Fe₃O₄ e observaram que a adsorção de AM caiu em meios muito ácidos devido à protonação do biocompósito, enquanto que a capacidade de adsorção de As caiu em meios

muito alcalinos ($\text{pH} > 8,0$) devido a formação dos oxiânions de As e a repulsão eletrostática com o adsorvente aniônico. O $\text{pH} = 7,0$ foi selecionado no estudo. Similarmente, Tara e colaboradores (2020b) também encontraram melhores percentuais de remoção com a elevação do pH até condições alcalinas brandas para sementes de cominho negro funcionalizadas com MnO_2/OGR devido a desprotonação do adsorvente. De Araujo *et al.* (2022) também observaram este efeito ao estudar a adsorção de quatro corantes catiônicos, mas destacaram também a influência do pH sobre a carga do adsorbato. Pelalak *et al.* (2021) encontraram melhores condições de remoção de Pb(II) e Cd(II) em soluções individuais utilizando um compósito cinzas-OG/ Fe_3O_4 no $\text{pH} = 5$. Os autores também reportaram o efeito de precipitação dos cátions metálicos em pH alcalino, prejudicando a avaliação do processo de adsorção. Considerando os diagramas de especiação apresentados no Apêndice A e discutidos anteriormente, pode haver hidrólise de Pb em $\text{pH} \geq 4,5$, dessa forma, o pH de trabalho foi mantido em 4,5, verificadas as capacidades de remoção máximas de Pb(II) e AM e baixos teores de Fe lixiviados entre $\text{pH} = 4,0$ e 5,0.

7.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA RADIAÇÃO NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO

Para avaliar o efeito do processo Fenton fotoassistido, ensaios fotocatalíticos foram realizados por 20 minutos sob radiação solar natural e radiação UVC artificial sob as mesmas condições anteriores. Os resultados são apresentados na Figura 43.

Figura 43. Estudo de radiação do processo fotocatalítico de SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($t=20$ min; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,041$ M; $[\text{AFCl}] = 2,0$ g.L⁻¹).



Na avaliação da fonte de radiação empregada no processo, foram observados percentuais de remoção muito similares para o processo Fenton simples e foto-assistido, embora a utilização da radiação solar natural, composta principalmente por UV-A (95%), tenha conferido uma pequena melhora na remoção de cor e até de Pb(II), este último deve estar relacionado a degradação in situ de moléculas adsorvidas liberando novos sítios ativos. Uma grande vantagem da utilização de radiação solar natural em locais com alta incidência solar é a economia de energia associada ao processo. Alguns trabalhos também reportaram a ineficiência do processo Fenton não assistido na mineralização total das amostras (FENG *et al.*, 2018; LÓPEZ-VINENT *et al.*, 2022), sugerindo que mecanismos simultâneos de fotoperoxidação tem influência no tratamento dos sistemas. Em comparação às propriedades ópticas observadas para OG/ α Fe₂O₃, as análises de DRS mostraram um $E_g = 3,92$ eV (Figura 4.7). Essa energia relativa equivale a ondas de ~317 nm, que correspondem exatamente a faixa do espectro UV-A (315-400 nm), sendo então esperado o melhor resultado para o espectro solar.

Para melhor avaliação da remoção de matéria orgânica, análises de COT foram utilizadas para seleção dos parâmetros operacionais nos estudos posteriores, além da concentração de AM.

7.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AFCI E H₂O₂

Os resultados do planejamento experimental para avaliar o efeito das doses de biocompósito AFCI e agente oxidante no processo de adsorção e fotocatalise integrada estão exibidos na Tabela 17.

Tabela 17. Planejamento experimental 2² das doses de AFCI (SGS-OG/ α Fe₂O₃) e agente oxidante (H₂O₂) (t = 4h; 250 rpm; pH₀ = 4,5; Foto-Fenton Solar).

Experimento	[AFCI] ^a	[H ₂ O ₂] ^b	R _{cor(20min)} (%)	R _{COT} (%)	R _{Pb} (%)	Fe (ppm)
1	+	+	95,57	93,66	84,16	1,62
2	+	-	94,04	96,80	86,16	0,51
3	-	+	86,44	96,99	90,16	0,36*
4	-	-	84,16	96,13	96,76	0,06*
5	0	0	93,60	94,26	91,35	0,48*
6	0	0	93,22	95,33	89,30	0,67
7	0	0	93,79	95,73	89,84	0,59

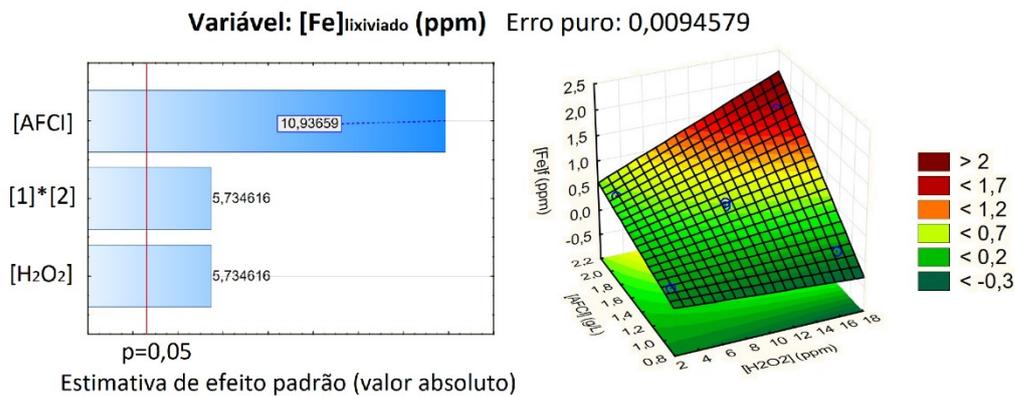
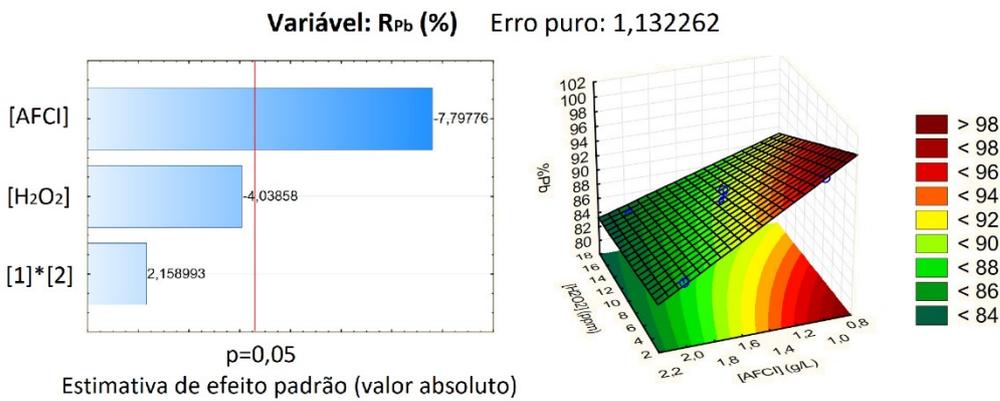
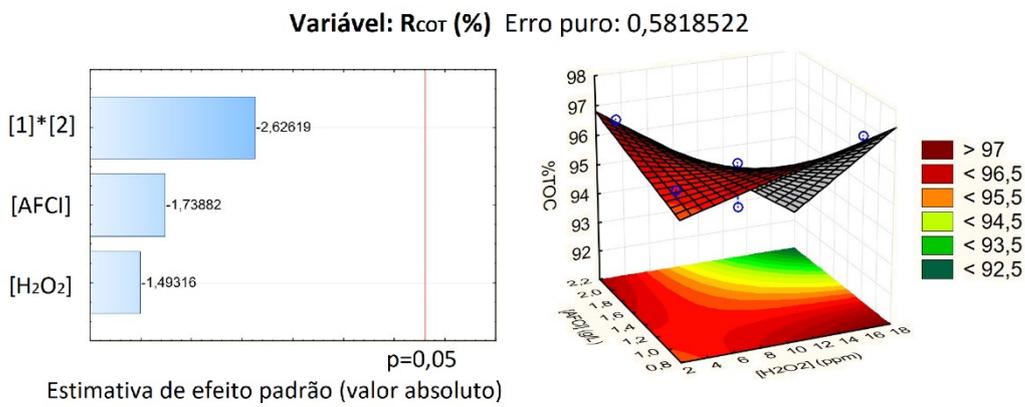
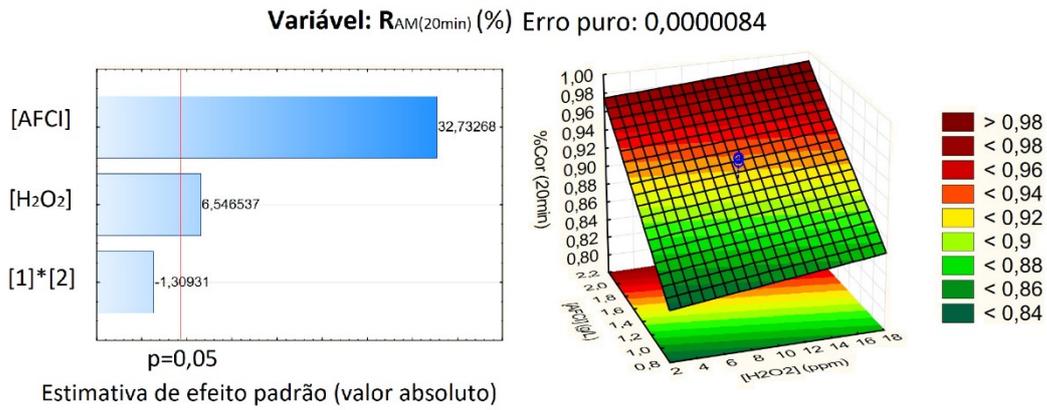
^a[AFCI] = (+) 2,0 g.L⁻¹; (0) 1,5 g.L⁻¹; (-) 1,0 g.L⁻¹;

^b[H₂O₂] = (+) 16,7 ppm; (0) 9,8 ppm; (-) 2,7 ppm.

*abaixo do limite de quantificação da análise (0,5 ppm).

A partir desses resultados, a análise de variância foi realizada para estimar a significância em um intervalo de 95% dos parâmetros e a combinação de seus efeitos, bem como construção das superfícies de respostas para o intervalo de parâmetros estudado (Figura 44). O erro puro das análises foi pequeno para todos os parâmetros, sendo o maior deles apenas 1,1% para o percentual de remoção de Pb, atestando a reprodutibilidade do planejamento de experimentos.

Figura 44. Gráficos de Pareto para o efeito dos parâmetros em cada resposta avaliada (à esquerda) e análises de superfície de resposta no intervalo dos parâmetros (à direita).



De acordo com os resultados exibidos na Figura 44, pode-se observar que na remoção de cor em 20 min, somente as doses de biocompósito e agente oxidante exibiram significância estatística (para 95% de confiança) diretamente proporcional, como pode ser observado na superfície de resposta. Esta demonstra que as maiores taxas de remoção ocorreram nos níveis +, + do planejamento. No entanto também é possível notar que o efeito da dose de biocompósito foi notadamente mais elevado que o efeito da concentração de H_2O_2 , demonstrando altos percentuais de remoção mesmo nas condições de menor dose de agente oxidante. No caso da remoção de matéria orgânica COT ao final dos ensaios, nenhum dos parâmetros demonstrou significância estatística. Este resultado era esperado uma vez que os resultados de R_{COT} apresentados na Tabela 17 não apresentaram grandes distinções. Pode ser sugerido então que, no intervalo de doses estudado, o sistema consegue alcançar altas taxas de mineralização em todos os casos.

No caso da adsorção de cátions metálicos, pode-se concluir que somente a dose de biocompósito apresentou significância estatística, e de forma inversamente proporcional. Como pode ser observado na respectiva superfície de resposta, para valores fixos de $[H_2O_2]$, R_{pb} reduz à medida que a $[AFCI]$ aumenta. Este resultado indica que a dose de adsorvente utilizada anteriormente ($2,0 \text{ g.L}^{-1}$) estava em excesso para a remoção de cátions metálicos. Estudos anteriores mostraram que partículas de alga *Sargassum* de diâmetro médio de 0,75 mm foram reportados remover metais por adsorção na melhor condição a $2,0 \text{ g.L}^{-2}$ (MOINO *et al.*, 2017). Porém, Tara *et al.* (2020b) reportaram que a funcionalização de sementes de cominho com MnO_2/OG incrementou as capacidades de adsorção e os percentuais de remoção em doses mais baixas, chegando à condição otimizada de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$. Os autores justificaram a incorporação de maior variedade de grupos funcionais, atribuindo novos mecanismos de remoção de contaminantes orgânicos como AM e inorgânicos, como As (mas em soluções individuais).

Na análise da resposta de $[Fe]$ lixiviado, maiores concentrações são indesejadas e é possível perceber que ambos os parâmetros individuais, bem como a interação entre eles, influenciam diretamente os resultados também estando em excesso. A presença de maiores quantidades de $SGS-OG/\alpha Fe_2O_3$ pode facilmente ser associada a maiores quantidades de ferro lixiviado do material, porém as significâncias estatísticas de $[H_2O_2]$ e da interação $[AFCI]*[H_2O_2]$ sugerem que o processo fotocatalítico pode estar causando danos a estrutura do material, que é organometálico.

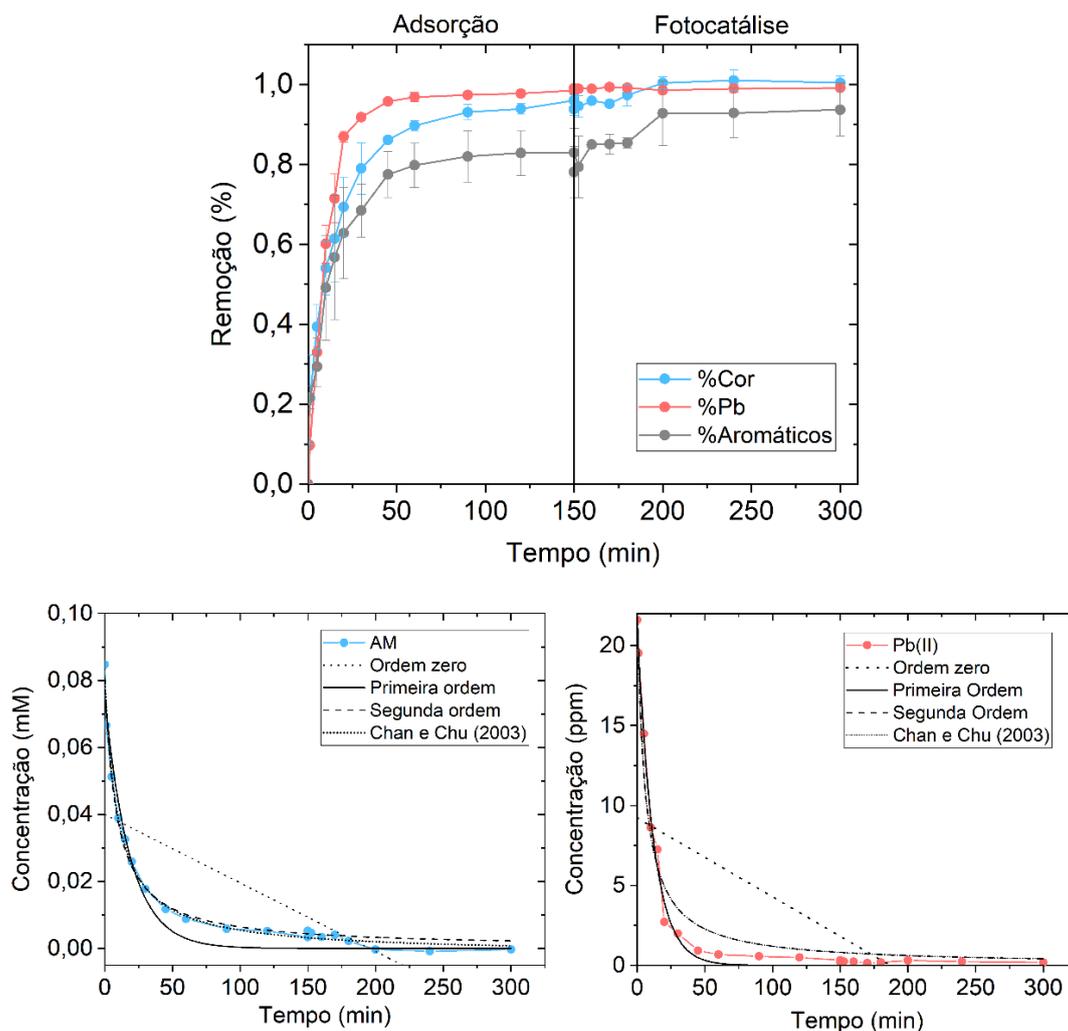
Para prosseguir os estudos, foram escolhidas as doses de $[AFCI] = 1,5 \text{ g/L}$ e $[H_2O_2] = 2,7 \text{ ppm}$ uma vez que a remoção de cátions metálicos foi prejudicada e a lixiviação de

Fe foi acentuada em altas concentrações de H_2O_2 no intervalo estudado, e altos percentuais de remoção de COT e remoção de cor em 20 min foram obtidos mesmo nas menores concentrações de agente oxidante.

7.4 ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO-FOTOCATÁLISE INTEGRADA

A cinética da remoção de Pb(II) e AM em amostras sintéticas equimolares nas condições selecionadas nos estudos anteriores foram mostrados na Figura 45. Adicionalmente, foram verificadas as absorbâncias em $\lambda=290$ nm, como medida da matéria orgânica, já que a cinética envolveu uma amostragem mais extensa que inviabiliza análises de TOC. Os modelos utilizados para avaliar os dados experimentos foram os modelos reacionais de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem, além do modelo descrito por Chan e Chu (2003) desenvolvido para reações de Fenton.

Figura 45. Ensaio cinético de adsorção fotocatalítica integrada SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($V = 1,0$ L; 800 rpm; $\text{pH}_0 = 4,5$; FotoFenton Solar; $[\text{AFCl}] = 1,5$ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,7$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).



É possível observar que os ensaios tiveram reprodutibilidade, em função do pequeno desvio das medidas ($<0,1$), mostrados pelas barras de erros. Pode-se notar também que o perfil de remoção de Pb(II) não demonstra ser alterado pelo processo de fotocatalise, embora a remoção de cor, e principalmente a remoção de matéria orgânica aromática são, como esperado. Os parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos reacionais estão demonstrados na Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetros cinéticos de ajuste dos modelos reacionais para a adsorção fotocatalítica integrada de AM e Pb(II) com SGS-OG/ α Fe₂O₃.

Modelo	Parâmetro ^a	AM	Pb(II)
Ordem Zero	R ²	0,564	0,425
	k ₀ (C.min ⁻¹)	0,0002	0,0493
	t _{1/2} (min)	211,82	219,22
Primeira Ordem	R ²	0,965	0,994
	k ₁ (min ⁻¹)	0,0537	0,0843
	t _{1/2} (min)	12,91	8,22
Segunda Ordem	R ²	0,991	0,973
	k ₂ (mM ⁻¹ .s ⁻¹)	1,4365	0,0079
	t _{1/2} (min)	8,21	5,86
Chan e Chu (2003)	R ²	0,992	0,999
	k _{CC}	9,4430	5,6057
	σ	0,978	1,000

^aUnidades de concentração: A modelagem foi realizada com os dados de concentração de Pb em mg.L⁻¹ e de AM em mmol.L⁻¹.

Como frequentemente ocorre em processos adsortivos e fotocatalíticos, o modelo ordem zero não se ajusta bem aos dados. Como pode ser visto nos perfis cinética, há uma clara dependência da velocidade de reação ao longo do tempo com a concentração de reagentes. Na remoção de AM (Tabela 18), pode-se observar que os modelos de segunda ordem e de Chan e Chu se ajustaram melhor aos dados experimentais. O modelo de Chan e Chu foi desenvolvido para reações de Fenton homogêneo e tem sido aplicado em alguns casos, com sucesso, na descrição dos processos heterogêneos. De acordo com o ajuste obtido, pode-se observar que a taxa de decaimento inicial (k_{CC}) é significativamente acentuada se comparada com k₂ do modelo de segunda ordem, o que significa que a taxa cai muito rapidamente no início da reação. A ordem da reação deve ser influenciada pela concentração de fotocatalisador, além da concentração de AM, já que as espécies radicais tem tempos de meia-vida muito curtos. De acordo com os resultados apresentados, a capacidade de oxidação σ é significativamente alta ao final do processo, já que o

catalisador Fe(III) não é consumido (Fenton heterogêneo). Chan e Chu (2003) mostraram que σ tende a ser mais sensível a concentração de H_2O_2 na degradação de poluentes orgânicos.

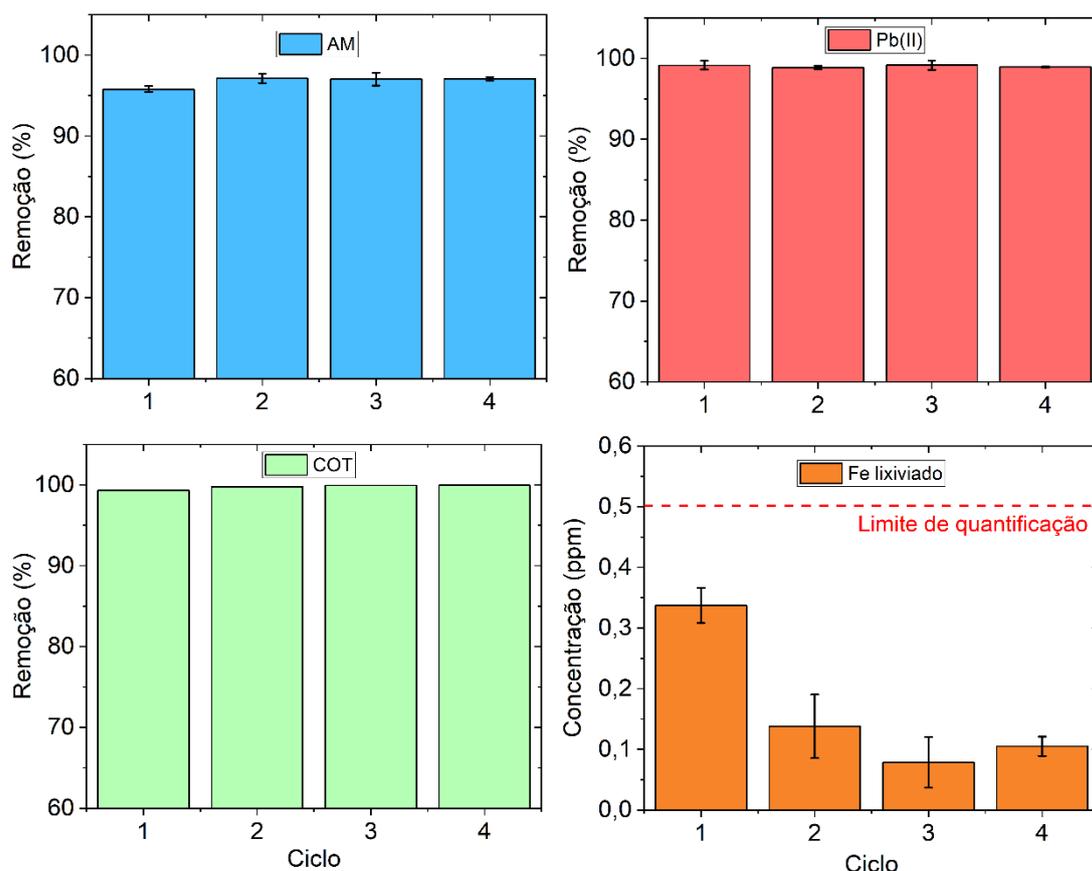
Segundo a Tabela 18, o melhor ajuste para o perfil temporal de concentração de Pb(II) foi obtido com o modelo de Chan e Chu, porém não há sentido físico para a aplicação desse modelo na adsorção do cátion metálico uma vez que não há indícios de oxidação do mesmo. O ajuste do modelo de primeira ordem foi mais adequado e pode então ser imaginado que as taxas de remoção devem depender somente da concentração de Pb(II), o que suporta os resultados discutidos anteriormente acerca da rápida difusão dos cátions em função de suas cargas elevadas e pequenos raios iônicos.

Esses resultados reforçam os mecanismos de atração eletrostática, deslocamento de hidrogênio e complexação discutidos anteriormente para os materiais preliminares na adsorção de Pb(II), já que reações de primeira ordem ocorrem por meio de colisões intermoleculares sem a influência da etapa seguinte da reação que ocorreria com abaixamento da energia do complexo ativado. No caso da remoção de AM, pode-se justificar o melhor ajuste do modelo de segunda ordem pela influência da segunda etapa de quebra dos reagentes energizados que deve ser a etapa determinante da velocidade da reação. Existe claramente uma limitação dos modelos cinéticos tradicionais em explicar processos simultâneos de adsorção (pseudodegradação) e degradação oxidativa.

7.5 ENSAIOS DE CICLOS DE ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE INTEGRADAS

Para avaliar a capacidade de regeneração do biocompósito SGS-OG/ αFe_2O_3 , 4 ciclos seguidos após o experimento cinético foram realizados em quadruplicata. Os resultados são mostrados na Figura 46.

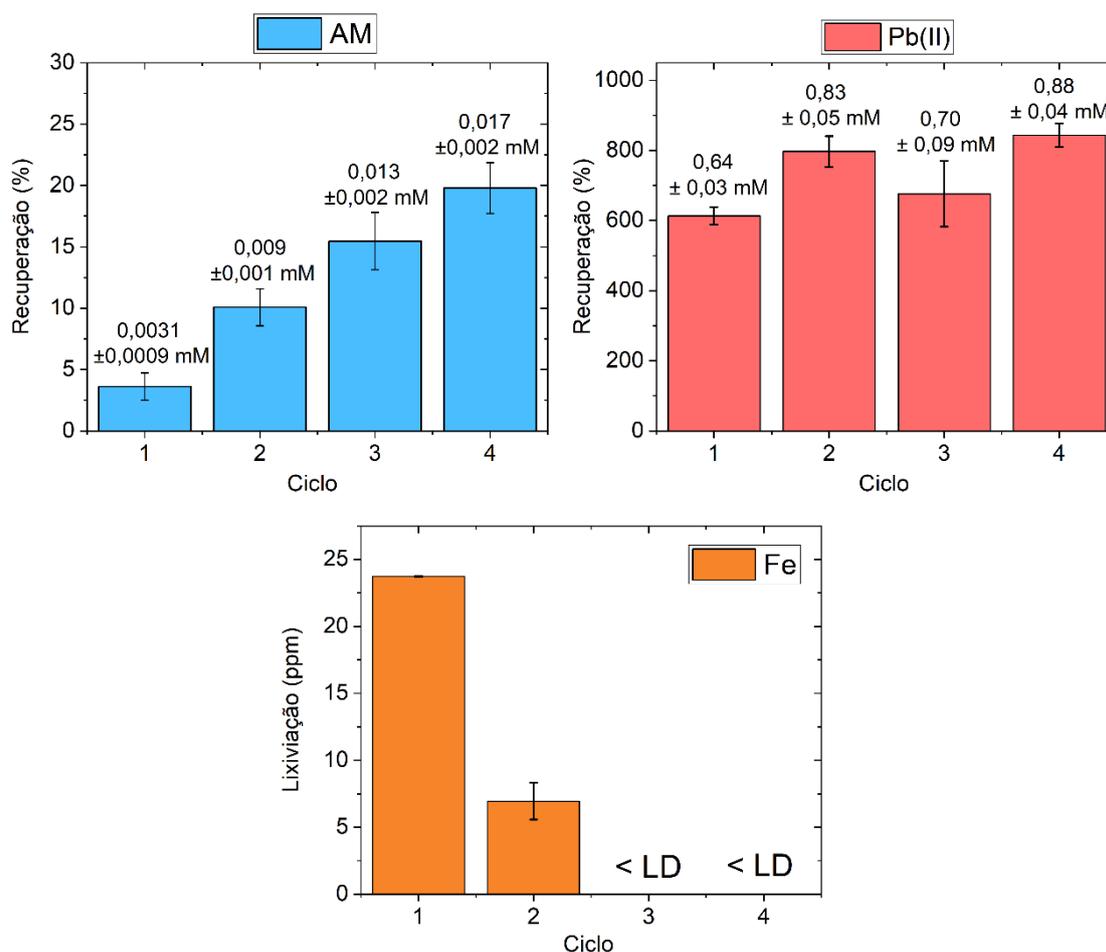
Figura 46. Ensaio de ciclos de adsorção fotocatalítica integrada utilizando SGS-OG/ α Fe₂O₃ (Foto-Fenton Solar; [AFCI] = 1,5 g.L⁻¹; [H₂O₂] = 2,7 mg.L⁻¹).



Como pode ser observado na Figura 46, o material apresentou alta eficiência (próxima de 100%) na remoção de AM, Pb(II) e COT sem perda significativa ao longo dos ciclos. Em todos os casos, as quantidades de Fe detectadas nas amostras estavam abaixo do limite de quantificação (0,5 ppm) das análises, corroborando a preservação da estrutura do biocompósito ao longo dos ciclos. Araujo *et al.* (2023) demonstraram capacidades de adsorção mais elevadas para quatro corantes catiônicos ao longo de cinco ciclos de adsorção para um hidrogel de ágar/OG. Pelalak *et al.* (2021) observaram as capacidades de adsorção reduzirem abaixo de 10% da capacidade inicial ao longo de oito ciclos na adsorção de Pb(II) e Cd(II) utilizando Cinzas-OG/Fe₃O₄.

A Figura 47 exibe os resultados das quantificações de contaminantes e Fe nas amostras de CaCl₂ (0,5M) empregadas na regeneração do material entre os ciclos. As quantidades de AM e Pb(II) são exibidas em termos de percentual relativo à concentração inicial da solução sintética.

Figura 47. Eluentes dos ciclos de adsorção fotocatalítica integrada SGS-OG/ α Fe₂O₃ (4mL CaCl₂ 0,5 M: 8% V₀).



Conforme a Figura 47, a recuperação de AM apresentou teores recuperados bem abaixo da concentração inicial (0,1 mM) devido à fotodegradação das moléculas orgânicas, porém indica que há uma concentração residual crescente ao longo dos ciclos de corante que não é degradado. Esse resultado aponta a ineficiência do processo na degradação do poluente orgânico provavelmente relacionada as condições operacionais (concentrações de agente oxidante e/ou tempo de exposição à radiação insuficientes) mas demonstra o efeito da integração dos processos de adsorção e fotocatalise e que a mineralização pode não ter sido completa ao longo dos ciclos. Porém, ao observar os resultados para amostras de COT pós-tratamento (Figura 46), nota-se a remoção completa da matéria orgânica. Dessa forma, quando a remoção completa da matéria orgânica não pode ser atingida de forma definitiva pela fotocatalise oxidativa, a adsorção é capaz de remover o residual por transferência de fase.

Para o cátion metálico, os valores recuperados variaram de 6 a 9 vezes mais que a concentração inicial ao longo dos ciclos. Soluções concentradas de cátions metálicos permitem a recuperação dos metais nos efluentes para retorno ao processo produtivo ou tratamento e disposição facilitado por técnicas de floculação, coagulação, eletrocoagulação, etc. Quantidades consideráveis de Fe foram detectadas nas amostras de regeneração do biocompósito AFCI nos dois primeiros ciclos, sinalizando que o eluente escolhido pode ter promovido a lixiviação do material, o que pode comprometer a eficiência do processo Fenton ao longo de ciclos, como foi observado na recuperação de AM. Pelalak e colaboradores (2021) reportaram pequenos decréscimos nas capacidades de adsorção de Pb(II) e Cd(II) material atribuídas a destruição de sítios ativos ao longo de oito ciclos de adsorção e dessorção com HNO₃.

7.6 AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE DO MATERIAL

A oxidação não seletiva de poluentes orgânicos a partir de radicais reativos de oxigênio pode gerar subprodutos de degradação quando a mineralização não é completa. Esses subprodutos orgânicos bem como a matéria inorgânica advinda dos heteroátomos e grupos funcionais podem ser até mais tóxicos que os compostos parentais (NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2018b). Tendo em vista a dificuldade de elucidação de subprodutos gerados em processos de oxidação não seletiva, ensaios de fitotoxicidade tem sido amplamente empregados como testes relativamente rápidos e sensíveis para atestar a qualidade da água (KOMILIS; TZIOUVARAS, 2009). Nesse experimento, foram utilizadas sementes de alface crespa verde (*Lactuca sativa L*) cujas especificações estão descritas na Tabela 19 juntamente com os índices de germinação e índice de crescimento radicular calculados pelos Equações 23 e 24 nos ensaios de fitotoxicidade.

Tabela 19. Parâmetros de ecotoxicidade com sementes de alface crespa verde (Feltrin Sementes Ltda; Germinação: 90%; Pureza: 99%; Lote:0083002210000010).

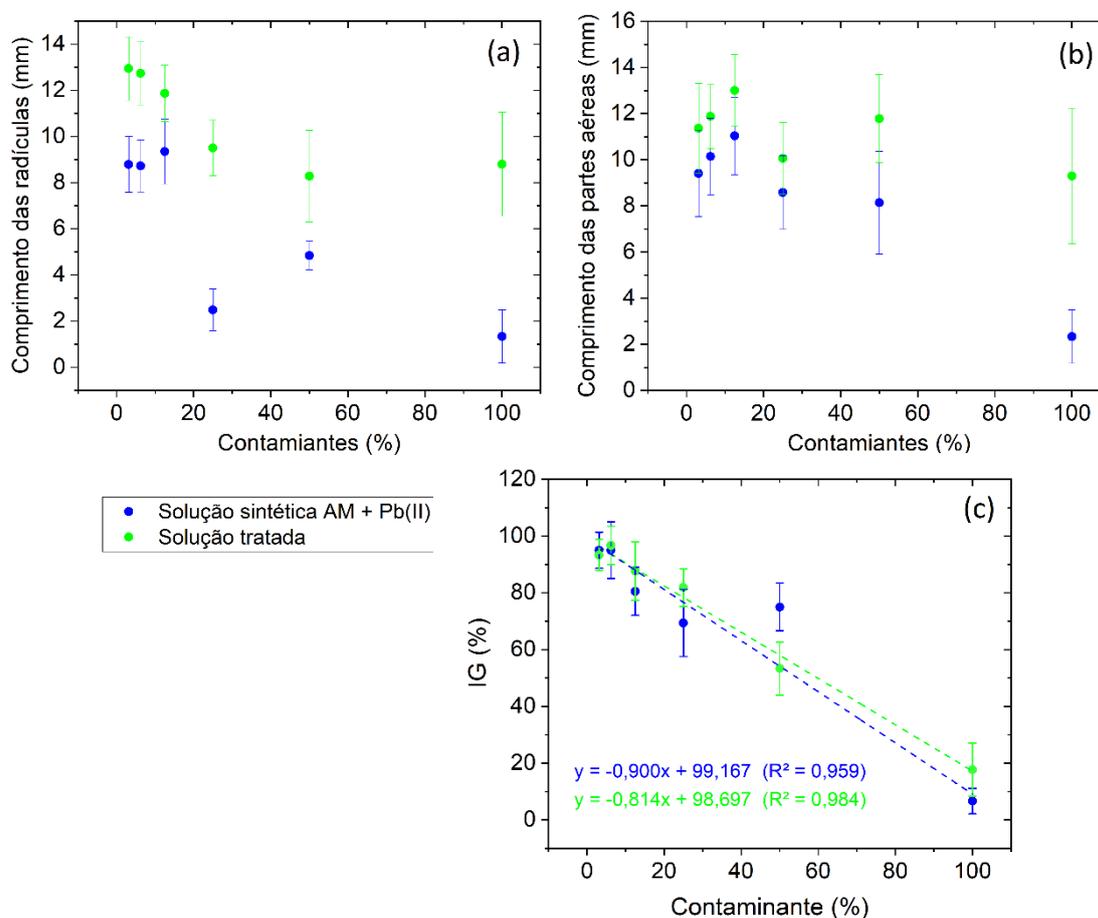
Amostra	IG (%)	IC _{radicular}	IC _{aéreo}
Controle Negativo ^a	93 ± 6	NA	NA
Controle Positivo ^b	42 ± 6	0,020	0,000
	100%	6,7 ± 4,5	0,110
	50%	75,0 ± 8,4	0,400
Solução sintética	25%	69,4 ± 11,8	0,205
AM + Pb(II)	12,5%	80,5 ± 8,4	0,773
	6,25%	95,0 ± 10,0	0,721
	3,125%	95,0 ± 6,4	0,727
	100%	17,1 ± 9,4	0,728
	50%	53,3 ± 9,4	0,685
Solução tratada com SGS-OG/ α Fe ₂ O ₃	25%	81,9 ± 6,6	0,786
	12,5%	87,7 ± 10,3	0,981
	6,25%	96,7 ± 6,7	1,053
	3,125%	93,3 ± 5,4	1,071

^aágua deionizada; ^bHg(SO₄) (1,7 M); NA = Não Aplicável

De acordo com a Tabela 19, as sementes estavam viáveis para o ensaio e apresentavam sensibilidade à componentes tóxicos, sendo observado o efeito subletal no controle positivo com Hg(SO₄), cujo IG se apresentou menor que 50% e o controle negativo com água deionizada correspondeu ao índice de germinação informado pelo fabricante. Conforme os resultados apresentados, os índices de germinação foram significativamente maiores para a maioria das concentrações nas soluções tratadas (exceto 50% e 3,125%). Os índices de crescimento radicular e das partes aéreas (caules) também foram mais elevados para as soluções pós-tratamento com SGS-OG/ α Fe₂O₃, chegando a valores maiores que 1 para as menores concentrações de contaminantes. Como os índices de crescimento são relativos ao controle negativo (água), esses resultados indicam que os subprodutos do tratamento atuaram como nutrientes no desenvolvimento dos tecidos do vegetal, principalmente no crescimento das partes aéreas.

Na Figura 48 são mostrados os resultados dos comprimentos médios obtidos no experimento e a regressão linear do IG para estimativa do CL₅₀.

Figura 48. Comprimento médio das radículas (a) das partes aéreas (b) e regressão linear do índice de germinação (c) em relação as concentrações de contaminantes.



Como pode ser observado nas Figuras 48a e 48b, os comprimentos médios das plântulas é maior para as soluções pós-tratamento quando comparados aos resultados referentes às soluções pré-tratamento para uma mesma concentração, corroborando os dados da Tabela 7.3. Para IG (Figura 48c), pode-se observar que a regressão linear forneceu ajustes apreciáveis na descrição dos dados. Tomando $y=50$, foi estimado então que CL_{50} seria de 54,63% para as amostras pré-tratamento e 59,82% para as amostras pós-tratamento. Esses valores indicam que para atingir o mesmo efeito de CL_{50} é necessária uma concentração maior das amostras tratadas em comparação a amostra não tratada. A partir desses resultados é possível concluir que o tratamento de adsorção e fotocatalise integrada empregando SGS-OG/ αFe_2O_3 produziu amostras que exibiram menor toxicidade aguda e maiores concentrações para efeito observado em sementes de alface, atestando o melhoramento da qualidade da água pós-tratamento.

8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

8.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a produção de um biocompósito derivado de algas marrons *Sargassum* e OG decorados com óxidos de ferro para o emprego em sistemas de adsorção e fotocatalise integrada na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Na preparação dos nanomateriais de OG, análises de caracterização atestaram a viabilidade dos métodos de síntese empregados, e revelaram informações acerca das propriedades estruturais, químicas, morfológicas, térmicas e ópticas dos materiais. Foi possível concluir que a decoração com hematita reduziu fracamente as propriedades hidrofílicas do material, aumentou os espaços intercamadas e diminuiu a E_g , gerando um material com certas similares ao OG. Já a decoração com magnetita produziu um nanomaterial consideravelmente mais hidrofóbico e com propriedades paramagnéticas, facilitando sua separação, além da diminuição mais acentuada de E_g (interessante para as propriedades fotocatalíticas), diminuição dos grupos oxigenados (redução parcial do OG), aumento da rugosidade superficial e aumento da resistência à degradação térmica.

Na seleção de contaminantes modelos, foi possível concluir que os mecanismos de remoção de cátions metálicos estão associados aos grupamentos oxigenados e que os derivados de alga alcançaram altos percentuais de remoção em sistemas multicomponentes, porém, os nanomateriais apresentaram extensa limitação nos percentuais de remoção indicando a competição por sítios ativos. Na remoção de contaminantes orgânicos, foi possível concluir que os cinco materiais foram eficientes para adsorver corantes catiônicos individualmente e apenas OG puro não pode remover cristal violeta no sistema ternário. Já com relação ao corante aniônico, somente os nanomateriais de OG decorados com magnetita e hematita puderam alcançar taxas de remoção atrativas, sendo nula a remoção de amarelo tartrazina em todos os casos para os derivados de alga. Esses resultados destacam o fato de que a adsorção de corantes ocorre não somente por atração eletrostática e complexação, mas há grande influência do empilhamento π - π no processo. Foi concluído desses estudos que há uma limitação na remoção de cátions metálicos por parte dos materiais de OG e na remoção de contaminantes orgânicos por parte dos derivados de alga. Pb(II) e AM apresentaram os melhores resultados e foram selecionados para os estudos posteriores.

Na avaliação da eficiência dos materiais, conclusões puderam ser tomadas a partir da modelagem dos dados cinéticos e de equilíbrio utilizando modelos amplamente difundidos na literatura. Ensaio de eluição demonstraram eficiência superior de CaCl_2 e HNO_3 a 0,5 M na recuperação de íons Pb^{2+} , porém o ácido demonstrou lixiviação de Fe significativa dos materiais decorados com Fe_xO_y e, portanto, foi escolhido apenas para a regeneração de derivados de alga. As limitações de ambas as tipologias de materiais foram mais uma vez evidenciadas, avigorando a justificativa de preparação de um biocompósito contemplando as propriedades dos nanomateriais e dos derivados de alga.

Dados os resultados anteriores, foi possível selecionar $\text{OG}/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ como nanomaterial para compor o material devido ao desempenho mais promissor tanto na adsorção quanto na fotocatalise e maior resistência ao longo de ciclos. Embora RSGS tenha apresentado resultados muito promissores e similar a SGS na adsorção de Pb(II) e AM, foi observado que o material lixiviava muita matéria orgânica nas operações de dessorção e lavagem, apresentando menor estabilidade mecânica e ao tratamento oxidativo. Dessa forma, pode-se concluir que SGS foi o macromaterial mais interessante para suportar o nanomaterial em processos de adsorção e fotocatalise integrados.

Na preparação de $\text{SGS-OG}/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ foram empregados dois métodos assistidos de ultrassom, a co-precipitação da hematita e a impregnação química. O método de impregnação química com MeOH demonstrou produzir um material com melhores propriedades térmicas e mecânicas. Dessa forma, o biocompósito produzido por impregnação química foi selecionado e caracterizado por MEV/EDS , FTIR , ASAP , picnometria e porosimetria, que revelaram uma distribuição homogênea do nanomaterial sobre a superfície do suporte, alterando suas características morfológicas e estruturais e conferindo propriedades intermediárias de ambos os materiais.

Em conclusão, estudos dos parâmetros operacionais de adsorção e fotocatalise puderam ser verificados e ajustados as melhores condições: $\text{pH}_0 = 4,5$, radiação solar natural, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{SGS-OG}/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3] = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$. Nessas condições, experimentos cinéticos atestaram a eficiência do biocompósito na degradação de matéria orgânica e adsorção de Pb(II) , demonstrando a presença dos mecanismos de remoção dos materiais individuais e mais uma vez, confirmando o sucesso na preparação do AFCI. A viabilidade do biocompósito foi concluída a partir de 4 ciclos de operação com altas taxas de remoção e sem perda significativa da eficiência no processo. Por fim, ensaios de fitotoxicidade com sementes de alface demonstraram melhoramento da qualidade da água tratada em relação ao efeito tóxico agudo causado nas sementes.

As grandes vantagens da preparação do biocompósito são além de possibilitar o emprego do derivado de OG em futuras aplicações em larga escala imobilizando-o em macropartículas, atribuir aos biomateriais derivados de alga a capacidade catalítica de oxidação da matéria orgânica e a presença de uma diversidade mais ampla de sítios ativos disponíveis.

8.2 SUGESTÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Uma outra limitação inerente as propriedades dos materiais nanométricos é a aplicação em larga escala como adsorventes em sistemas de fluxo contínuo. Como foi demonstrado no trabalho (Subseção 5.6.2), colunas de adsorção de leito fixo de algas marrons são muito eficientes na operação contínua. Um próximo passo para a investigação do material é a aplicação em colunas de adsorção, havendo a possibilidade do emprego da fotocatalise na regeneração das colunas como etapa prévia ou durante a própria etapa de adsorção. Algumas outras propostas podem ser sugeridas para a continuidade de projeto:

- Realização de análises de caracterizações adicionais no biocompósito SGS-OG/ α Fe₂O₃ após o tratamento para avaliar as modificações ocorridas no material e os mecanismos envolvidos na adsorção;
- Investigação da eficiência do material no tratamento de outras tipologias de contaminantes emergentes orgânicos, como fármacos e pesticidas, além de corantes e para o caso de efluentes reais;
- Aplicação de modelos fenomenológicos capazes de considerar as particularidades dos efeitos de competição no tratamento de soluções multicomponentes;
- Avaliação do teor de Fe ótimo no material para o processo Fenton e otimização das proporções dos reagentes de síntese do material.

REFERÊNCIAS

ABD-ELHAMID, A. I. et al. Graphene oxide: Follow the oxidation mechanism and its application in water treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 265, p. 226–237, set. 2018.

ALI, M. A. et al. Adsorption of Tartrazine anionic dye by novel fixed bed Core-Shell-polystyrene Divinylbenzene/Magnetite nanocomposite. **Alexandria Engineering Journal**, p. S1110016821003847, jun. 2021.

ALLOUSS, D. Response surface methodology for optimization of methylene blue adsorption onto carboxymethyl cellulose-based hydrogel beads: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamics and reusability studies. **RSC Advances**, p. 12, 2019.

ANTONINI, K. et al. SWEET CubeSat – Water detection and water quality monitoring for the 21st century. **Acta Astronautica**, v. 140, p. 10–17, nov. 2017.

ARAUJO, C. M. B. DE et al. Systematic study of graphene oxide production using factorial design techniques and its application to the adsorptive removal of methylene blue dye in aqueous medium. **Materials Research Express**, v. 5, n. 6, p. 065042, 26 jun. 2018.

ASHRAF, M. A.; YANG, Y.; FAKHRI, A. Synthesis of NiS–MoO₃ nanocomposites and decorated on graphene oxides for heterogeneous photocatalysis, antibacterial and antioxidant activities. **Ceramics International**, v. 46, n. 6, p. 8379–8384, abr. 2020.

AZIM, M. B. et al. PHOTOCATALYTIC MECHANISM OF METHYLENE BLUE DEGRADATION UNDER NATURAL SUNLIGHT IRRADIATION USING A PROMISING EMERGENT PHOTOCATALYST GRAPHENE-OXIDE AND EFFECT OF DISSOLVED OXYGEN CONTENT ON ITS PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE. p. 11, 2018.

BAPTISTTELLA, A. M. S. et al. Magnetic Fe₃O₄-graphene oxide nanocomposite – synthesis and practical application for the heterogeneous photo-Fenton degradation of different dyes in water. **Separation Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 425–438, 22 jan. 2021.

BASU, H. et al. Graphene oxide encapsulated in alginate beads for enhanced sorption of uranium from different aquatic environments. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1625–1633, abr. 2018.

BEHL, K. et al. Performance evaluation of isolated electrogenic microalga coupled with graphene oxide for decolorization of textile dye wastewater and subsequent lipid production. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, p. 121950, nov. 2019.

BISWAS, B. et al. Effects of temperature and solvent on hydrothermal liquefaction of Sargassum tenerrimum algae. **Bioresource Technology**, v. 242, p. 344–350, out. 2017.

BULLOCK, C. J.; BUSSY, C. Biocompatibility Considerations in the Design of Graphene Biomedical Materials. **Advanced Materials Interfaces**, p. 1900229, 18 abr. 2019.

CARDOSO, S. L. et al. Dealginated seaweed waste for Zn(II) continuous removal from aqueous solution on fixed-bed column: Dealginated seaweed waste for Zn(II) continuous removal. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 93, n. 4, p. 1183–1189, abr. 2018.

CAROLIN, C. F. et al. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782–2799, jun. 2017.

CECHINEL, M. A. P. et al. Application of ecofriendly cation exchangers (*Gracilaria caudata* and *Gracilaria cervicornis*) for metal ions separation and recovery from a synthetic petrochemical wastewater: Batch and fixed bed studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1928–1945, jan. 2018.

CHAI, P. V. et al. Development of iron oxide decorated graphene oxide (Fe₃O₄/GO) PSf mixed-matrix membrane for enhanced antifouling behavior. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101673, dez. 2020.

CHAI, W. S. et al. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. **Journal of Cleaner Production**, v. 296, p. 126589, maio 2021.

CHAIRUNGSRI, W. et al. Direct dye wastewater photocatalysis using immobilized titanium dioxide on fixed substrate. **Chemosphere**, v. 286, p. 131762, jan. 2022.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 305–311, abr. 2003.

CHANG, N.-B. et al. Fate and transport with material response characterization of green sorption media for copper removal via desorption process. **Chemosphere**, v. 154, p. 444–453, jul. 2016.

CHEN, W.-H. et al. Catalytic degradation of chlorpheniramine over GO-Fe₃O₄ in the presence of H₂O₂ in water: The synergistic effect of adsorption. **Science of The Total Environment**, v. 736, p. 139468, set. 2020.

CHENG, S. et al. Lead and cadmium clean removal from wastewater by sustainable biochar derived from poplar saw dust. **Journal of Cleaner Production**, v. 314, p. 128074, set. 2021.

CHUA, S. F. et al. The emergence of multifunctional adsorbents and their role in environmental remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104793, fev. 2021.

CORTINEZ, D. et al. A multifunctional bi-phasic graphene oxide/chitosan paper for water treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 235, p. 116181, mar. 2020.

COSTA, C. S. D. et al. Equilibrium study of binary mixture biosorption of Cr(III) and Zn(II) by dealginated seaweed waste: investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 28470–28480, out. 2019.

- COSTA, H. P. D. S.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Fixed bed biosorption and ionic exchange of aluminum by brown algae residual biomass. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, p. 102117, ago. 2021a.
- COSTA, H. P. D. S.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Application of alginate extraction residue for Al(III) ions biosorption: a complete batch system evaluation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 37, p. 51826–51840, out. 2021b.
- CUI, X. et al. Application of remote sensing to water environmental processes under a changing climate. **Journal of Hydrology**, v. 574, p. 892–902, jul. 2019.
- DA SILVA, L. F. et al. Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: Proposals for disposal and/or reuse of treated water. **Water Research**, v. 101, p. 467–475, set. 2016.
- DA SILVA, M. P. et al. Photodegradation of Reactive Black 5 and raw textile wastewater by heterogeneous photo-Fenton reaction using amino-Fe₃O₄-functionalized graphene oxide as nanocatalyst. **Environmental Advances**, v. 4, p. 100064, jul. 2021.
- DAS, L. et al. Synthesis of hybrid hydrogel nano-polymer composite using Graphene oxide, Chitosan and PVA and its application in waste water treatment. **Environmental Technology & Innovation**, v. 18, p. 100664, maio 2020.
- DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4311–4330, nov. 2003.
- DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; VIEIRA, R. H. S. F. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4270–4278, dez. 2000.
- DE ARAUJO, C. M. B. et al. Wastewater treatment using recyclable agar-graphene oxide biocomposite hydrogel in batch and fixed-bed adsorption column: Bench experiments and modeling for the selective removal of organics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 639, p. 128357, abr. 2022.
- DE ASSIS FILHO, R. B. et al. Environmentally friendly route for graphene oxide production via electrochemical synthesis focused on the adsorptive removal of dyes from water. **Environmental Technology**, v. 41, n. 21, p. 2771–2782, 18 set. 2020.
- DE FREITAS, G. R.; VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. G. C. Batch and Fixed Bed Biosorption of Copper by Acidified Algae Waste Biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 34, p. 11767–11777, 29 ago. 2018.
- DE FREITAS, G. R.; VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. G. C. Fixed bed biosorption of silver and investigation of functional groups on acidified biosorbent from algae biomass. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 36, p. 36354–36366, dez. 2019.
- DE PAUL OBADE, V.; MOORE, R. Synthesizing water quality indicators from standardized geospatial information to remedy water security challenges: A review. **Environment International**, v. 119, p. 220–231, out. 2018.

DENG, F. et al. Engineering paths of sustainable and green photocatalytic degradation technology for pharmaceuticals and organic contaminants of emerging concern.

Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, v. 29, p. 100465, jun. 2021.

DEVADOSS, A. et al. Enhanced water oxidation catalytic performance of graphene oxide by gamma ray irradiation post-treatment. **Materials Letters**, v. 241, p. 31–34, abr. 2019.

DŁUGOSZ, O.; BANACH, M. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag⁺ and Cu²⁺ on vermiculite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 258, p. 295–309, maio 2018.

DO NASCIMENTO JÚNIOR, W. J.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Competitive biosorption of Cu²⁺ and Ag⁺ ions on brown macro-algae waste: kinetic and ion-exchange studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 23, p. 23416–23428, ago. 2019.

DO NASCIMENTO, W. J. et al. Development of a new PET flow reactor applied to food dyes removal with advanced oxidative processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, p. 100823, out. 2019.

DONOSO, G. et al. Electrochemical and sonochemical advanced oxidation processes applied to tartrazine removal. Influence of operational conditions and aqueous matrix. **Environmental Research**, v. 202, p. 111517, nov. 2021.

ELGARAHY, A. M. et al. A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100209, out. 2021.

EL-SHAFI, N. M. et al. Electrochemical property, antioxidant activities, water treatment and solar cell applications of titanium dioxide – zinc oxide hybrid nanocomposite based on graphene oxide nanosheet. **Materials Science and Engineering: B**, v. 259, p. 114596, set. 2020.

FAKHRI, H. et al. Design and preparation of core-shell structured magnetic graphene oxide@MIL-101(Fe): Photocatalysis under shell to remove diazinon and atrazine pesticides. **Solar Energy**, v. 208, p. 990–1000, set. 2020.

FAREED, A. et al. The impact of prolonged use and oxidative degradation of Atrazine by Fenton and photo-Fenton processes. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101840, nov. 2021.

FARRÉ, M. Remote and in situ devices for the assessment of marine contaminants of emerging concern and plastic debris detection. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 18, p. 79–94, dez. 2020.

FENG, Y. et al. One-step preparation of Fe₂O₃/reduced graphene oxide aerogel as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced photo-degradation of organic dyes. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 31, p. 9062–9070, 23 ago. 2018.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1981.

FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass of *Sargassum fluitans*. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 277–282, 1 dez. 1996.

GHAVAMI, M. et al. Visible light photocatalytic activity of reduced graphene oxide synergistically enhanced by successive inclusion of γ -Fe₂O₃, TiO₂, and Ag nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, p. 69–78, out. 2014.

GUO, S. et al. Graphene oxide–Fe₂O₃ hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants. **Carbon**, v. 60, p. 437–444, ago. 2013.

GUO, Y. et al. Enhanced photocatalytic reduction activity of uranium(VI) from aqueous solution using the Fe₂O₃–graphene oxide nanocomposite. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 43, p. 14762–14770, 2017.

GUSAIN, R. et al. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 272, p. 102009, out. 2019.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 67–78, maio 2014.

HE, Y. et al. Magnetic graphene oxide: Synthesis approaches, physicochemical characteristics, and biomedical applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 136, p. 116191, mar. 2021.

HU, Y. et al. Distinct toxicity of silver nanoparticles and silver nitrate to *Daphnia magna* in M4 medium and surface water. **Science of The Total Environment**, v. 618, p. 838–846, mar. 2018.

HUANG, D. et al. Adsorption and desorption of phenanthrene by magnetic graphene nanomaterials from water: Roles of pH, heavy metal ions and natural organic matter. **Chemical Engineering Journal**, v. 368, p. 390–399, jul. 2019.

HUANG, Z. et al. Electrospun graphene oxide/MIL-101(Fe)/poly(acrylonitrile-co-maleic acid) nanofiber: A high-efficient and reusable integrated photocatalytic adsorbents for removal of dye pollutant from water samples. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 597, p. 196–205, set. 2021.

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

JALALI, K. Elimination of hazardous methylene blue from contaminated solutions by electrochemically magnetized graphene oxide as a recyclable adsorbent. **Advanced Powder Technology**, p. 11, 2019.

JIANG, Z.-Y. et al. Hydrothermal deposition of CoFe₂O₄ nanoparticles on activated carbon fibers promotes atrazine removal via physical adsorption and photo-Fenton degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105940, out. 2021.

- KAMAL, K. H. et al. Kinetics and isotherms of lead ions removal from wastewater using modified corncob nanocomposite. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 130, p. 108742, ago. 2021.
- KARUNARATHNE, H. D. S. S.; AMARASINGHE, B. M. W. P. K. Fixed Bed Adsorption Column Studies for the Removal of Aqueous Phenol from Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse. **Energy Procedia**, v. 34, p. 83–90, 2013.
- KHURANA, I. et al. Batch and dynamic adsorption of Eriochrome Black T from water on magnetic graphene oxide: Experimental and theoretical studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 468–477, fev. 2018.
- KOMILIS, D. P.; TZIOUVARAS, I. S. A statistical analysis to assess the maturity and stability of six composts. **Waste Management**, v. 29, n. 5, p. 1504–1513, maio 2009.
- KRITHIKA, D.; PHILIP, L. Treatment of wastewater from water based paint industries using submerged attached growth reactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 107, p. 31–41, fev. 2016.
- KUMAR, A. et al. Nickel in terrestrial biota: Comprehensive review on contamination, toxicity, tolerance and its remediation approaches. **Chemosphere**, v. 275, p. 129996, jul. 2021.
- KUMAR (S. KUMAR), S.; KAUSHIK, R. D.; PUROHIT, L. P. ZnO-CdO nanocomposites incorporated with graphene oxide nanosheets for efficient photocatalytic degradation of bisphenol A, thymol blue and ciprofloxacin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127332, fev. 2022.
- LARRAZA, I. et al. Influence of Process Parameters in Graphene Oxide Obtention on the Properties of Mechanically Strong Alginate Nanocomposites. **Materials**, v. 13, n. 5, p. 1081, 28 fev. 2020.
- LEBRON, Y. A. R. et al. Graphene oxide for efficient treatment of real contaminated water by mining tailings: Metal adsorption studies to Paraopeba river and risk assessment. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 2, p. 100017, out. 2020.
- LI, R.; LIU, C.; MA, J. Studies on the properties of graphene oxide-reinforced starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 631–637, fev. 2011.
- LI, Y. et al. Effective column adsorption of triclosan from pure water and wastewater treatment plant effluent by using magnetic porous reduced graphene oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 386, p. 121942, mar. 2020.
- LIU, L. Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review. **Journal of Water Process Engineering**, p. 19, 2021.
- LIU, Y. et al. A facile strategy for preparation of magnetic graphene oxide composites and their potential for environmental adsorption. **Ceramics International**, v. 44, n. 15, p. 18571–18577, out. 2018.

LÓPEZ-VINENT, N. et al. Role of sunlight and oxygen on the performance of photo-Fenton process at near neutral pH using organic fertilizers as iron chelates. **Science of The Total Environment**, v. 803, p. 149873, jan. 2022.

MA, J. et al. Rotating Magnetic Field-Assisted Adsorption Mechanism of Pollutants on Mechanically Strong Sodium Alginate/Graphene/ L -Cysteine Beads in Batch and Fixed-Bed Column Systems. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 23, p. 13925–13934, 4 dez. 2018.

MAMBA, G. et al. State of the art on the photocatalytic applications of graphene based nanostructures: From elimination of hazardous pollutants to disinfection and fuel generation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103505, abr. 2020.

MANYANGADZE, M. et al. Adsorption of lead ions from wastewater using nano silica spheres synthesized on calcium carbonate templates. **Heliyon**, v. 6, n. 11, p. e05309, nov. 2020.

MCELHINNY, M. W.; MCFADDEN, P. L. **Paleomagnetism: continents and oceans**. San Diego: Academic Press, 2000.

MELNIKOV, P. et al. Thermal decomposition mechanism of iron(III) nitrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 145–151, jan. 2014.

MIRANDA, L. S. et al. Adsorption-desorption behavior of heavy metals in aquatic environments: Influence of sediment, water and metal ionic properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 421, p. 126743, jan. 2022.

MISHRA, S.; CHENG, L.; MAITI, A. The utilization of agro-biomass/byproducts for effective bio-removal of dyes from dyeing wastewater: A comprehensive review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104901, fev. 2021.

MOHTASHAMI, R.; SHANG, J. Q. Treatment of automotive paint wastewater in continuous-flow electroflotation reactor. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 335–346, maio 2019.

MOINO, B. P. et al. Removal of nickel ions on residue of alginate extraction from *Sargassum Filipendula* seaweed in packed bed. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 11, p. 2120–2128, nov. 2017.

MOLAEI, M. J. Magnetic graphene, synthesis, and applications: A review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 272, p. 115325, out. 2021.

MUDUSU, D. et al. Recent advances in graphene monolayers growth and their biological applications: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 102225, set. 2020.

MUTHUKRISHNARAJ, A. et al. α -Fe₂O₃/reduced graphene oxide nanorod as efficient photocatalyst for methylene blue degradation. **Materials Research Innovations**, v. 19, n. 4, p. 258–264, jun. 2015.

NASCIMENTO, B. F. et al. Synthesis and application of ferromagnetic graphene oxide nanocomposite as an effective adsorbent for Clonazepam: Batch experiments, modeling, regeneration, and phytotoxicity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108331, out. 2022.

NASCIMENTO JÚNIOR, W. J. et al. Equilibrium and desorption studies of the competitive binary biosorption of silver(I) and copper(II) ions on brown algae waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104840, fev. 2021.

NASCIMENTO JÚNIOR, W. J. D. et al. Kinetic study of food dyes removal from aqueous solutions by solar heterogeneous photocatalysis with artificial neural networks and phytotoxicity assessment. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 104, p. 304–314, 2018a.

NASCIMENTO JÚNIOR, W. J. D. et al. Kinetic study of food dyes removal from aqueous solutions by solar heterogeneous photocatalysis with artificial neural networks and phytotoxicity assessment. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 104, p. 304–314, 2018b.

NASCIMENTO JÚNIOR, W. J.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Competitive fixed-bed biosorption of Ag(I) and Cu(II) ions on *Sargassum filipendula* seaweed waste. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101294, ago. 2020.

NGUYEN, C. H.; JUANG, R.-S. Efficient removal of methylene blue dye by a hybrid adsorption–photocatalysis process using reduced graphene oxide/titanate nanotube composites for water reuse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 296–309, ago. 2019.

NNOROM, I. C.; EWUZIE, U.; EZE, S. O. Multivariate statistical approach and water quality assessment of natural springs and other drinking water sources in Southeastern Nigeria. **Heliyon**, v. 5, n. 1, p. e01123, jan. 2019.

NOGUEIRA, V. et al. Evaluation of the toxicity of nickel nanowires to freshwater organisms at concentrations and short-term exposures compatible with their application in water treatment. **Aquatic Toxicology**, v. 227, p. 105595, out. 2020.

NORSYAZWANI YAHYA et al. Adsorption and photocatalytic study of integrated photocatalyst adsorbent (ipca) using lafeo3-go nanocomposites for removal of synthetic dyes. **Chemical Engineering Transactions**, v. 63, p. 517–522, 2018.

OLABI, A. G. Application of graphene in energy storage device – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, p. 20, 2021.

OLATE-MOYA, F. et al. Chondroinductive Alginate-Based Hydrogels Having Graphene Oxide for 3D Printed Scaffold Fabrication. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 4, p. 4343–4357, 29 jan. 2020.

PAHLEVANI, L.; MOZDIANFARD, M. R.; FALLAH, N. Electrochemical oxidation treatment of offshore produced water using modified Ti/Sb-SnO₂ anode by graphene oxide. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101204, jun. 2020.

- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 9, p. 581, set. 1968a.
- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 10, p. 643, out. 1968b.
- PELALAK, R. et al. Oak wood ash/GO/Fe₃O₄ adsorption efficiencies for cadmium and lead removal from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic evaluation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 102991, mar. 2021.
- PRICE, J. I.; HEBERLING, M. T. The Effects of Source Water Quality on Drinking Water Treatment Costs: A Review and Synthesis of Empirical Literature. **Ecological Economics**, v. 151, p. 195–209, set. 2018.
- QUEIROZ, R. N.; PREDIGER, P.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater using graphene-based nanomaterials synthesized by conventional chemistry and green synthesis: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 422, p. 126904, jan. 2022.
- RAJASULOCHANA, P.; PREETHY, V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, n. 4, p. 175–184, dez. 2016.
- ROCHA, O. R. S. DA et al. ORGANOPHOSPHATE ESTERS REMOVAL BY UV/H₂O₂ PROCESS MONITORED BY ³¹P NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 2, p. 521–530, jun. 2018.
- ROCHA DE FREITAS, G.; ADEODATO VIEIRA, M. G.; CARLOS DA SILVA, M. G. Characterization and biosorption of silver by biomass waste from the alginate industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 271, p. 122588, out. 2020.
- S, D. S.; VISHWAKARMA, V. Recovery and recycle of wastewater contaminated with heavy metals using adsorbents incorporated from waste resources and nanomaterials-A review. **Chemosphere**, v. 273, p. 129677, jun. 2021.
- SAAD, A. H. A. et al. Removal of toxic metal ions from wastewater using ZnO@Chitosan core-shell nanocomposite. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 9, p. 67–75, maio 2018.
- SABA, B.; KJELLERUP, B. V.; CHRISTY, A. D. Eco-friendly bio-electro-degradation of textile dyes wastewater. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, p. 100734, set. 2021.
- SABIA, G. et al. Combined statistical techniques for the water quality analysis of a natural wetland and evaluation of the potential implementation of a FWS for the area restoration: the Torre Flavia case study, Italy. **Ecological Indicators**, v. 84, p. 244–253, jan. 2018.
- SAHIB, I. J.; JASIM, L. S.; ALKAIM, A. F. Synthesis and Characterizations of Reduced Graphene Oxide/ Iron Oxide: as a Model of Water Treatment. v. 12, n. 24, p. 4, 2017.

SALAHUDDIN, N. A. et al. Nano-hybrid based on polypyrrole/chitosan/grapheneoxide magnetite decoration for dual function in water remediation and its application to form fashionable colored product. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 4, p. 1587–1596, abr. 2020.

SANTOS, T. R. T. et al. Development of α - and γ -Fe₂O₃ decorated graphene oxides for glyphosate removal from water. **Environmental Technology**, v. 40, n. 9, p. 1118–1137, 16 abr. 2019.

SCHIPPER, B. W. et al. Estimating global copper demand until 2100 with regression and stock dynamics. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 132, p. 28–36, maio 2018.

SHAKIR, I. et al. Magnetically separable and recyclable graphene-MgFe₂O₄ nanocomposites for enhanced photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 660, p. 450–455, mar. 2016.

SHARIF, A.; KHORASANI, M.; SHEMIRANI, F. Nanocomposite Bead (NCB) Based on Bio-polymer Alginate Caged Magnetic Graphene Oxide Synthesized for Adsorption and Preconcentration of Lead(II) and Copper(II) Ions from Urine, Saliva and Water Samples. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 28, n. 6, p. 2375–2387, nov. 2018.

SHENDE, P.; PATHAN, N. Potential of carbohydrate-conjugated graphene assemblies in biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117385, mar. 2021.

SHOW, K.-Y. et al. Laboratory and full-scale performances of integrated anaerobic granule-aerobic biofilm-activated sludge processes for high strength recalcitrant paint wastewater. **Bioresource Technology**, v. 310, p. 123376, ago. 2020.

SINGH, P. et al. Systematic review on applicability of magnetic iron oxides–integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. **Materials Today Chemistry**, v. 14, p. 100186, dez. 2019.

SINGHAL, A. V. et al. Development of superhydrophilic tannic acid-crosslinked graphene oxide membranes for efficient treatment of oil contaminated water with enhanced stability. **Heliyon**, v. 6, n. 10, p. e05127, out. 2020.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1 maio 1948.

SUDHA RANI, K. et al. Removal of copper by adsorption on treated laterite. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 1, p. 463–469, 2018.

SZYMAŃSKA, U. et al. Presence of antibiotics in the aquatic environment in Europe and their analytical monitoring: Recent trends and perspectives. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 729–740, jun. 2019.

TAO, E. et al. Graphene oxide-montmorillonite/sodium alginate aerogel beads for selective adsorption of methylene blue in wastewater. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 832, p. 154833, ago. 2020.

TARA, N. et al. Synthesis of antibacterial, antioxidant and magnetic *Nigella sativa*-graphene oxide based nanocomposite BC-GO@Fe₃O₄ for water treatment. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 37, p. 100281, jul. 2020a.

TARA, N. et al. Reduce graphene oxide-manganese oxide-black cumin based hybrid composite (rGO-MnO₂/BC): A novel material for water remediation. **Materials Today Communications**, v. 25, p. 101560, dez. 2020b.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

VERMA, A.; KUMAR, S.; KUMAR, S. Biosorption of lead ions from the aqueous solution by *Sargassum filipendula*: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4587–4599, dez. 2016.

VIGNESH, K. et al. Photocatalytic activity of magnetically recoverable MnFe₂O₄/g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposite under simulated solar light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, p. 373–383, dez. 2014.

WANG, F. et al. Facile self-assembly synthesis of γ -Fe₂O₃ /graphene oxide for enhanced photo-Fenton reaction. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 229–237, maio 2019.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, nov. 2020.

WILLIAM KAJJUMBA, G. et al. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. Em: EDEBALI, S. (Ed.). **Advanced Sorption Process Applications**. [s.l.] IntechOpen, 2019.

XU, J. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. p. 14, 2018.

YADAV, D. et al. Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: Recent treatment challenges and approaches. **Chemosphere**, v. 272, p. 129492, jun. 2021.

YADAV, S. Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater - A review. **Journal of Water Process Engineering**, p. 16, 2021.

YAHYA, N. et al. A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7411–7425, dez. 2018.

YASEEN, M. et al. Fabrication of rGO-CuO and/or Ag₂O nanoparticles incorporated polyvinyl acetate based mixed matrix membranes for the removal of Cr⁶⁺ from anti-corrosive paint industrial wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105151, abr. 2021.

YU, L. J. et al. Thermal analysis studies on combustion characteristics of seaweed. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, n. 2, p. 611–617, ago. 2008.

YU, Y.; ZHANG, G.; YE, L. Preparation and adsorption mechanism of polyvinyl alcohol/graphene oxide-sodium alginate nanocomposite hydrogel with high Pb(II) adsorption capacity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 14, p. 47318, 10 abr. 2019.

ZHANG, B. et al. Magnetic iron oxide/graphene oxide nanocomposites: Formation and interaction mechanism for efficient removal of methylene blue and p-tert-butylphenol from aqueous solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 205, p. 240–252, fev. 2018.

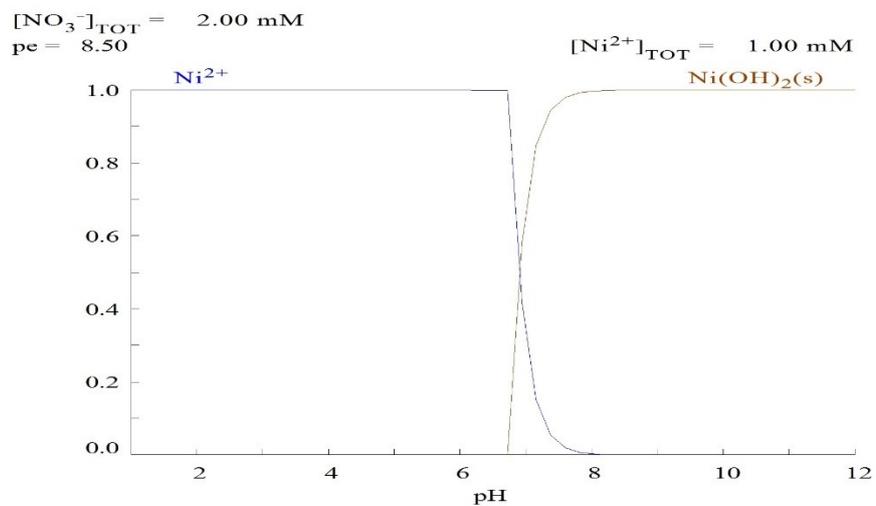
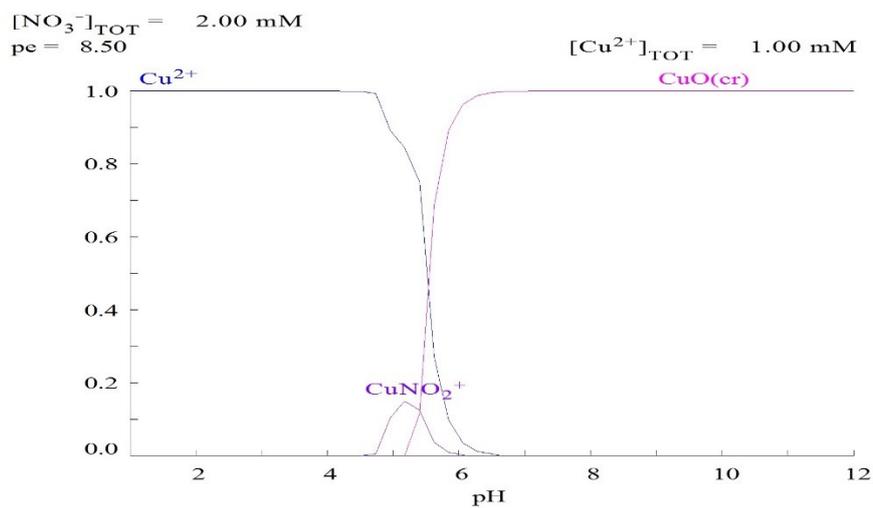
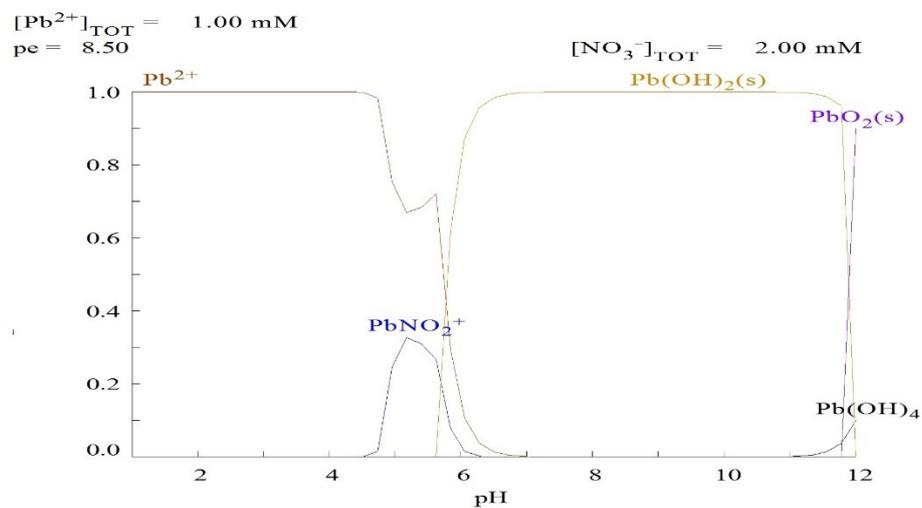
ZHANG, H.-K. et al. Accelerating Effect of Bio-Reduced Graphene Oxide on Decolorization of Acid Red 18 by *Shewanella* algae. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 174, n. 2, p. 602–611, set. 2014.

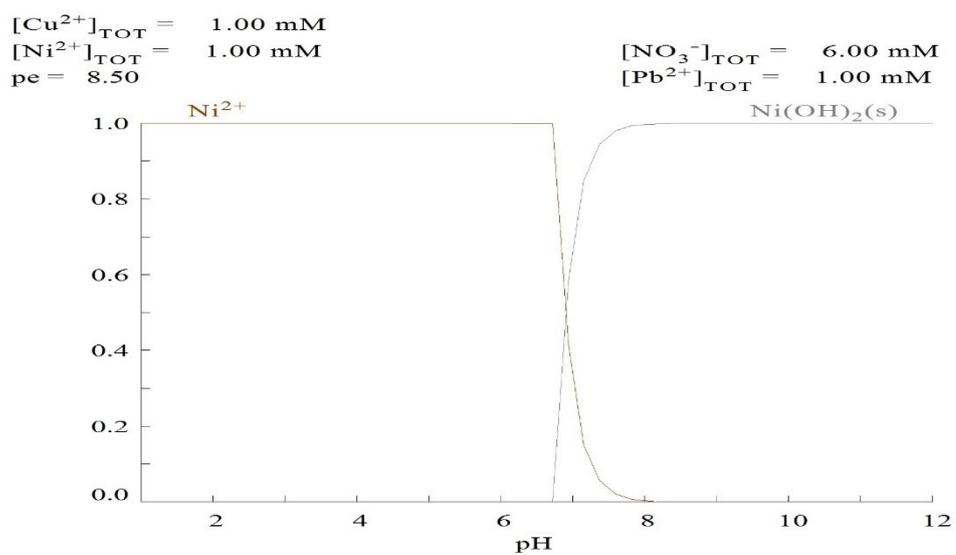
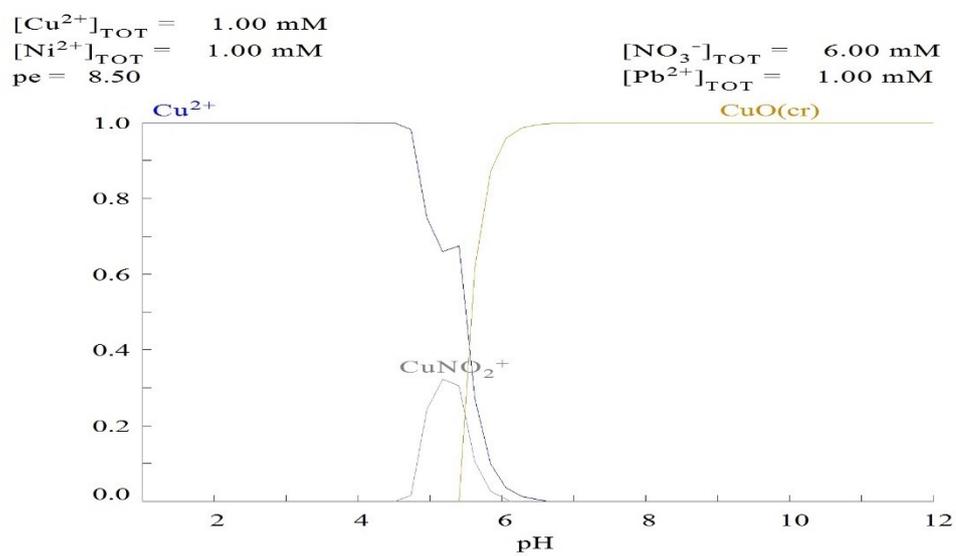
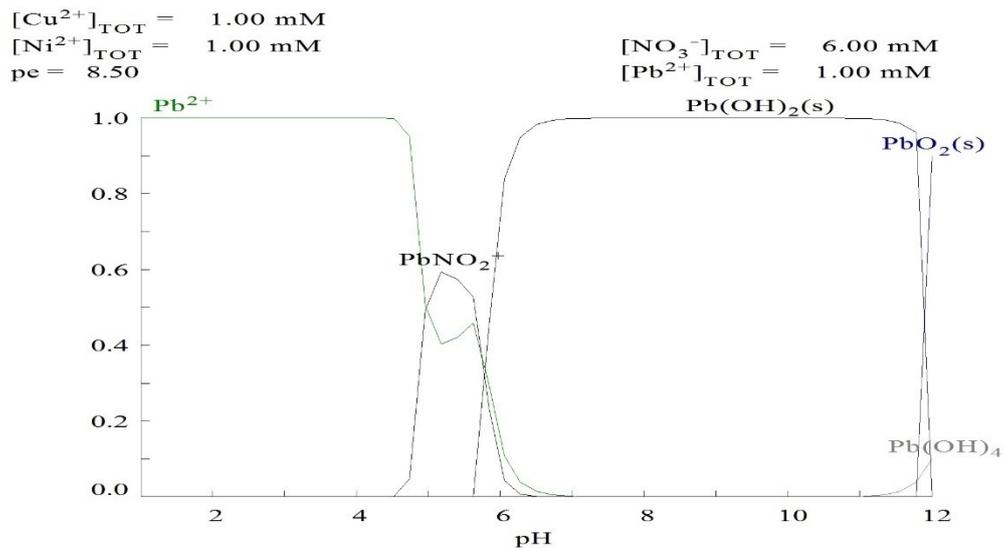
ZHANG, J. et al. Production of metal oxides nanoparticles based on poly-alanine/chitosan/reduced graphene oxide for photocatalysis degradation, anti-pathogenic bacterial and antioxidant studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 1584–1591, dez. 2020.

ZHU, C. et al. One-step facile synthesis of graphene oxide/TiO₂ composite as efficient photocatalytic membrane for water treatment: Crossflow filtration operation and membrane fouling analysis. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 120, p. 20–26, out. 2017.

ZIARATI SARAVANI, A. et al. Magnetic TiO₂/NiFe₂O₄/reduced graphene oxide nanocomposite as a recyclable photocatalyst for photocatalytic removal of methylene blue under visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 803, p. 291–306, set. 2019.

APÊNDICE A - Diagramas de especiação metálica de soluções de Pb, Cu, e Ni a partir de sais de nitrato (Hydra/Medusa©)





APÊNDICE B – Calibração do Espectrofotômetro de UV-Visível

Curvas de calibração para espectrofotômetro de UV-Vis dos corantes sintéticos.

Amostra	$\lambda_{\text{máximo}}$ (nm)	Pontos	Equação	R ²
AT	257	12	$C = 0,0464\text{abs} + 0,0011$	0,9985
Ar _{AT}	425		$C = 0,0476\text{abs} + 0,0009$	0,9973
CV	246	10	$C = 0,0815\text{abs} + 0,0017$	0,9964
Ar _{CV}	300		$C = 0,0731\text{abs} + 0,0022$	0,9976
	585		$C = 0,0212\text{abs} + 0,0008$	0,9991
AM	245	11	$C = 0,1232\text{abs} + 0,0010$	0,9997
	292		$C = 0,2748\text{abs} + 0,0020$	0,9989
Ar _{AM}	664		$C = 0,0634\text{abs} + 0,0005$	0,9998
AT _m	437	15	$C = 0,0491\text{abs} + 0,0008$	0,9980
CV _m	585		$C = 0,0389\text{abs} - 0,0028$	0,9900
AM _m	669		$C = 0,0647\text{abs} + 0,0016$	0,9974
Ar _m	251		$C = 0,0359\text{abs} + 0,0002$	0,9967

Ar = conteúdo aromático (254 nm); o índice 'm' indica a mistura dos três corantes; e abs o valor da absorvância no comprimento de onda específico.

ANEXO A - Propriedades atômicas e físico-químicas dos íons metálicos

Propriedades atômicas e físico-químicas dos íons metálicos de interesse

Propriedade	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	H ⁺
Eletronegatividade (eV)	2,33	1,90	1,91	1,83		2,2
Número atômico	82	29	28	26		1
Raio iônico do cátion (Å)	1,19	0,73	0,69	0,76	0,64	1,54
Raio iônico do hidrato (Å)	4,01	4,19	4,04	-		2,82
Raio covalente (Å)	1,47	1,17	1,15	1,16		0,32
Parâmetro de hidratação Z^2/r (1/Å)	3,36	5,48	5,80	-	-	-
Força de ligação iônica (1/Å)	1,00	0,95	0,99	-	-	0,35
Parâmetro para ligação iônica	1,7	1,5	1,7	-	-	1,3
Parâmetro para ligação covalente (Å)	6,61	6,32	4,99	-	-	-
Parâmetro de força total de ligação (1/Å)	1,94	2,22	1,92	-	-	1,03

Fonte: SCHIEWER (1996) e KONG *et al.* (2020)