

### **CAPÍTULO 3      OBJETIVOS**

O presente estudo tem como objetivo mostrar como o grafeno apresentado na forma de multicamadas (MLG) pode ser aplicado em processos de remoção de poluentes que normalmente seriam de difícil degradação. As etapas definidas para atingir esse objetivo geral são apresentadas em detalhes nos próximos capítulos.

Como objetivos específicos podem-se elencar:

- Comparar a eficiência dos processos de ozonização catalítica e não-catalítica, tanto na remoção de cor, quanto para degradação de matéria orgânica;
- Comparar o desempenho do MLG com outros materiais catalíticos no processo de ozonização catalítica;
- Indicar os possíveis mecanismos de catálise nesse processo, possibilitados pelo MLG;
- Alterar as propriedades do MLG, de modo a aumentar seu efeito catalisador.



## CAPÍTULO 4 EFEITO DE MATERIAIS CATALÍTICOS NA REMOÇÃO DE MELANOIDINA POR OZONIZAÇÃO

### RESUMO

Grafeno multicamadas (MLG), óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ) e ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) foram estudados como materiais catalisadores no processo de ozonização para remover a melanoidina da solução aquosa. A melanoidina é um composto produzido por indústrias alimentícias e destilarias, que tem impactos negativos no meio ambiente aquático. Os resultados mostram que a constante de velocidade de reação ( $K$ ) do processo de descoloração da melanoidina por ozonização catalítica é 1,7 vezes maior do que a do processo de ozonização não catalítica. Os mesmos resultados foram observados para todos os materiais catalíticos sem diferença significativa entre eles. Por outro lado, MLG foi o catalisador mais eficiente na remoção de carbono orgânico total (TOC). A eficiência de remoção foi de 32% para o processo de ozonização não catalítica e 63% para a ozonização catalítica usando MLG. Esse aumento de eficiência é atribuído a uma melhor produção de radicais hidroxila na presença de MLG, o que foi confirmado com o uso de propanol como eliminador de radicais. As eficiências usando  $\text{MoO}_2$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  foram 46% e 51%, respectivamente. Os resultados mostram que a ozonização catalítica por MLG é um tratamento promissor para a remoção de melanoidina.

Palavras-chave: Melanoidinas. Materiais catalíticos. Grafeno multicamadas. Ozônio. Ferrita.



#### 4.1 INTRODUÇÃO

As melanoidinas são poluentes orgânicos recalcitrantes de cor marrom comumente encontrados em águas residuais urbanas (DWYER *et al.*, 2009), bem como em diferentes efluentes industriais, especialmente aqueles associados ao processamento de café e cana-de-açúcar, sendo os principais responsáveis pela cor escura desses efluentes (CHANDRA *et al.*, 2018; SATORI; KAWASE, 2014). As melanoidinas estão presentes em diversos alimentos, como café, mel e cerveja, por serem um produto da reação de Maillard, uma reação complexa que ocorre durante o aquecimento de açúcares e aminoácidos (BRUHNS *et al.*, 2019). As propriedades químicas das melanoidinas são semelhantes às das substâncias húmicas; ambas sendo caracterizadas como coloides ácidos, poliméricos e altamente dispersos que apresentam carga negativa devido à dissociação dos grupos carboxílicos e fenólicos (SACHS; BERNHARD, 2011). No entanto, uma estrutura exata não pode ser determinada devido à grande variedade de caminhos de reação e intermediários formados durante a reação de Maillard (MOHSIN *et al.*, 2020; RIPPER *et al.*, 2020).

Devido à sua complexidade estrutural e cor escura, as melanoidinas representam uma ameaça ao ecossistema aquático e terrestre (CHOWDHARY *et al.*, 2018; VIVEKANANDAM *et al.*, 2019). As propriedades antioxidantes e quelantes desses compostos os tornam tóxicos para muitos microrganismos associados ao tratamento de águas residuais e ao ambiente aquático (KAUSHIK *et al.*, 2018; RIPPER *et al.*, 2020) e sua cor escura compromete a fotossíntese (OTIENO; APOLLO, 2021). Alguns corantes, como as melanoidinas, são resistentes aos métodos convencionais de tratamento biológico, seja aeróbio ou anaeróbio, resultando em uma remoção incompleta da cor da água residual (KAUSHIK *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2017). Durante esses processos, pode até mesmo ocorrer um aumento da cor devido à repolimerização das melanoidinas (MABUZA *et al.*, 2017; PENA *et al.*, 2003). Dito isso, o desenvolvimento de tecnologias alternativas para a remoção destes compostos dos esgotos urbanos e efluentes em geral é imprescindível.

Recentemente, diferentes abordagens foram aplicadas para a remoção de melanoidinas de águas residuais, incluindo métodos de separação por membrana, como ultra e nanofiltração (GUO *et al.*, 2019), osmose reversa (SILVA *et al.*, 2019) e diálise (SINGH *et al.*, 2018); e métodos de tratamento físico-químico, como coagulação / floculação (MOMENI *et al.*, 2018), flotação / filtração (CHRISTOFORAKOS; LAZARIDIS, 2018) e adsorção (AHMED *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2020; RAFIGH; SOLEYMANI, 2020; RIZVI *et al.*, 2020; WONGCHAREE;

ARAVINTHAN, 2020). Métodos alternativos de tratamento biológico de melanoidinas surgiram usando, por exemplo, microalgas (TSIOPTSIAS *et al.*, 2016), bactérias fotossintéticas (TALAIKHOZANI; REZANIA, 2017), outras bactérias específicas (CHANDRA *et al.*, 2018; OMAR *et al.*, 2020) e fungos (KORNILŁOWICZ-KOWALSKA; RYBCZYŃSKA-TKACZYK, 2021), ou mesmo enzimas isoladas (ZHANG *et al.*, 2019; TOOMSAN *et al.*, 2020) e processos bioeletroquímicos (TSIAKIRI *et al.*, 2020).

Tanto os métodos de separação por membrana quanto os métodos de tratamento físico-químico apresentaram excelente desempenho na remoção de cor e carga orgânica. No entanto, esses tratamentos podem apresentar limitações para a aplicação em grande escala associada ao entupimento acelerado da membrana, altas doses e custos de reagentes e altos volumes de lodo gerado (HOARAU *et al.*, 2018; HOLLMAN *et al.*, 2020; ROMERO *et al.*, 2015; THANAPIMMETHA *et al.*, 2017). Embora os métodos biológicos continuem a ganhar força no campo dos métodos de tratamento de águas residuais devido à sua inerente viabilidade econômica e ecológica, esses métodos demoram mais para alcançar a mesma eficiência na remoção de cor e carga orgânica (CHOWDHARY *et al.*, 2018).

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm chamado atenção como alternativas altamente competitivas para a remoção de corantes e outros compostos recalcitrantes (ALVES *et al.*, 2019; ARAÚJO *et al.*, 2020; MACHADO *et al.*, 2020; NGUYEN *et al.*, 2017; POBLETE *et al.*, 2020; RAJI *et al.*, 2021; TRIPATHY *et al.*, 2020). Os processos de ozônio são POAs de particular interesse porque demonstram facilidade de instalação e operação, aptidão para remover turbidez, baixa influência nos processos subsequentes na estação de tratamento e são capazes de estabelecer sinergia com outros agentes (outros oxidantes, catalisadores e / ou radiação) (NAWROCKI, 2013; SETAREH *et al.*, 2020; TAKASHINA *et al.*, 2017). É especialmente importante destacar a aptidão dos POAs para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, como as melanoidinas, por ataque direto ou indireto. As reações em cadeia quebram essas moléculas em compostos alifáticos incolores e até mesmo os mineralizam em produtos simples como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (MALIK *et al.*, 2019; OTIENO *et al.*, 2019). Assim, embora POA geralmente tenha custos elevados, a ozonização requer menos energia e pode ser considerada uma solução mais limpa, uma vez que não gera lodo secundário (MALIK *et al.*, 2019; ROMERO *et al.*, 2015).

No entanto, a baixa transferência de massa de ozônio da fase gasosa para a fase líquida e a resistência de alguns compostos orgânicos a serem degradados diretamente pelo ozônio geralmente limitam a eficiência das tecnologias de ozonização convencionais (JANKNECHT *et al.*, 2001; NAWROCKI, 2013). Ao testar os limites da ozonização como tratamento

terciário para efluentes secundários das indústrias de fermentação de melão, Falle colaboradores (2020) visualizaram uma redução máxima de 95% na cor, mas apenas 35% na demanda química de oxigênio (DQO). A introdução de catalisadores pode aumentar significativamente a eficiência do processo de ozonização devido ao aumento da geração de espécies reativas de oxigênio (EROs), como radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), radicais superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) e oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ) (NAWROCKI e KASPRZYK-HORDERN 2010; BIERNACKI *et al.*, 2019; WEI *et al.*, 2019). A natureza das EROs geradas parece depender do tipo de catalisador usado e alguns estudos até sugeriram que as EROs dominantes têm uma influência em quais poluentes serão direcionados (NAWROCKI, 2013; BING *et al.*, 2015).

Os resultados de Oliveira e colaboradores (2019) indicaram que a presença de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , um catalisador magnético, durante a ozonização da melanoidina sintética levou a um aumento de 75% a 98% na remoção de cor e de 60% a 80% na remoção de carbono orgânico total (TOC), atribuído à geração superior de  $\cdot\text{OH}$ . Metais, óxidos de metal e materiais à base de carbono têm mostrado excelente papel como catalisadores do processo de ozonização (AYOUBI-FEIZ *et al.*, 2019; AFZAL *et al.*, 2019; GÜMÜŞ; AKBAL 2017; YUAN *et al.*, 2020). Também foi demonstrado que os grupos de superfície funcional e propriedades estruturais (estruturas de defeitos e propriedades texturais) de um material influenciam fortemente sua atividade como catalisador (CAO *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2009; XING *et al.*, 2014). Materiais inovadores com propriedades estruturais únicas, como grafeno e óxido de grafeno, ainda são pouco explorados como catalisadores no processo de ozonização, tendo sido usados principalmente como suporte para outros materiais que atuariam como catalisadores (CHECA *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018). Portanto, encontrar o melhor catalisador para a ozonização da melanoidina ainda é uma demanda importante para melhorar o tratamento de águas residuais urbanas.

Nesse contexto, esta etapa da pesquisa teve como objetivo avaliar a atividade de três catalisadores (ou seja, grafeno multicamadas, óxido de molibdênio, ferrita de manganês) no processo de ozonização para degradação (remoção de TOC) e descoloração da melanoidina.

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreve os materiais e métodos utilizados nas etapas de síntese da melanoidina, caracterização dos catalisadores, experimentos de ozonização e análises de cor e carbono orgânico.

### 4.2.1 Materiais

D-glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) e glicina ( $C_2H_5NO_2$ ) foram adquiridos da Labsynth, Brasil. Carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ), sulfito de sódio ( $Na_2SO_3$ ) e álcool isopropílico ( $C_3H_8O$ ) foram adquiridos da Dinâmica, Brasil. O gás oxigênio (99,5%) foi fornecido pelo IBG, Brasil. Óxido de molibdênio (IV) ( $MoO_2$ , 99,99%) e ferrita de manganês ( $MnFe_2O_4$ , 99,99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. As partículas de multicamadas de grafeno (MLG) foram obtidas por expansão térmica de grafita natural doada pela Nacional de Grafite Ltda seguida de esfoliação mecânica em solvente orgânico sob banho de ultrassom segundo a metodologia proposto por Machunoe colaboradores (2015). O pó composto por partículas de MLG resultou após a remoção do solvente orgânico. Todos os reagentes, que eram de grau analítico, foram usados como recebidos. As soluções de trabalho foram preparadas com água deionizada.

### 4.2.2 Síntese de melanoidina

A solução estoque de melanoidina sintética foi preparada com base na metodologia descrita por Kotsiopolou e colaboradores (2016). Primeiramente, 4,5 g de glicose, 1,88 g de glicina e 0,42 g de bicarbonato de sódio foram dissolvidos em 100 mL de água deionizada sob agitação magnética. Após, a solução foi aquecida em estufa por 7h a 95 °C. Após 7 h, a mistura foi removida do forno e deixada atingir a temperatura ambiente, em seguida, outros 100 mL de água deionizada foram adicionados (LIAN *et al.*, 2009).

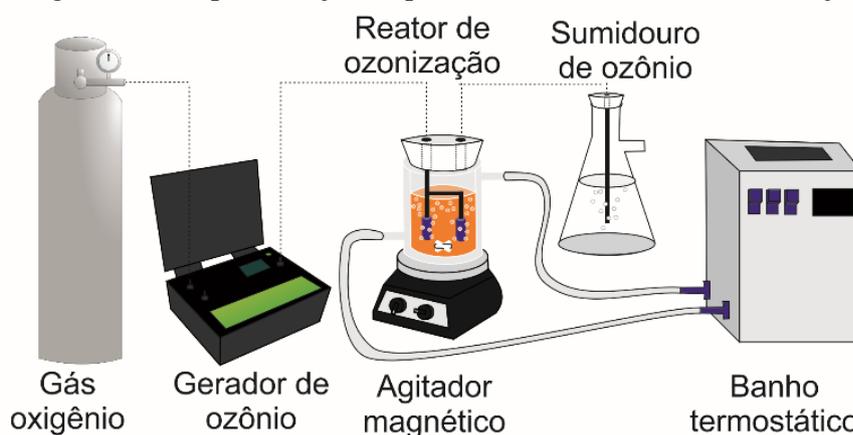
### 4.2.3 Caracterização dos catalisadores

A morfologia e a análise química dos catalisadores foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) modelo LEO 1450VP acoplado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) Oxford e também por microscópio de força atômica (AFM) da Agilent. A microscopia de força atômica foi usada para investigar a superfície das partículas de MLG antes e depois do experimento de ozonização. Um microscópio Shimadzu SPM9700 foi usado junto com um cantilever para modo dinâmico adquirido da NT MDT Co. As imagens foram obtidas usando o *software* Gwyddion.

#### 4.2.4 Experimentos de Ozonização

Os experimentos de ozonização foram realizados em um reator de vidro com camisa de água (300 mL) a 25 °C. A temperatura foi mantida no valor desejado pela circulação de água, de um banho termostático (TECNAL TE-2005, Brasil), por meio de uma camisa envolvendo o reator. O gás ozônio foi gerado a partir do gás oxigênio por um gerador de ozônio (myOZONE M10, Brasil) na concentração de 74 mg L<sup>-1</sup>. O ozônio foi alimentado no reator através de um difusor de sílica porosa a uma taxa de fluxo de 1 L min<sup>-1</sup>. O ozônio residual no gás de exaustão do reator foi absorvido por uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> a 10%. O diagrama esquemático do sistema de reação é mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Representação esquemática do sistema de ozonização



Fonte: Do autor, 2023

Os experimentos de ozonização foram realizados em triplicata para cada um dos catalisadores testados (MoO<sub>2</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MLG) e sem a presença de nenhum catalisador (ozonização não catalítica). O reator foi preenchido com 250 mL de solução aquosa de melanoidina (concentração inicial = 300 mg L<sup>-1</sup>; pH inicial = 6,9) e 0,1 g de catalisador, e posteriormente submetido a agitação magnética (Fisatom 752A, Brasil) até atingir o equilíbrio de adsorção. Posteriormente, o gás ozônio foi alimentado no reator e alíquotas da solução aquosa foram coletadas em vários intervalos de tempo e filtradas.

#### 4.2.5 Análises de cor e carbono orgânico

A cor foi analisada usando um espectrofotômetro UV-vis (PerkinElmer Lambda25) em um comprimento de onda de absorção máximo de 475 nm, conforme sugerido por

Oliveira ecolaboradores (2019). Um analisador de TOC (Shimadzu TOC-L CPH/CPN) foi usado para analisar o carbono orgânico total (TOC).

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

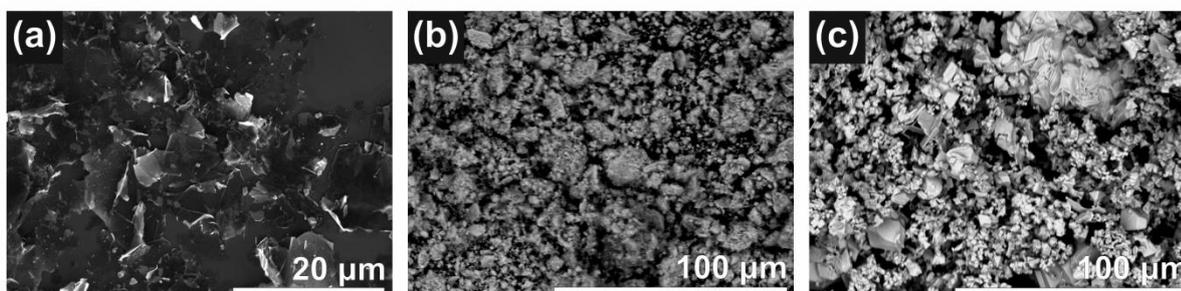
#### 4.3.1 Caracterização dos catalisadores

É bem conhecido que a área de superfície e o tamanho dos poros dos materiais catalisadores têm grande impacto na eficiência catalítica, uma vez que uma grande área de superfície pode fornecer locais mais ativos onde a reação pode ocorrer. Com base nisso, é extremamente importante conhecer a microestrutura dos materiais utilizados como catalisadores.

A microestrutura original dos pós de catalisador é mostrada na Figura 13 para grafeno multicamadas (MLG) (a),  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (b) e  $\text{MoO}_2$  (c). O uso da técnica EDS foi importante para avaliar a composição esperada em todos os materiais catalisadores, apresentados na

Tabela 1.

Figura 13 - Imagens de MEV dos materiais catalisadores



Fonte: Do autor, 2023

Nota: (a) MLG, (b)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e (c)  $\text{MoO}_2$

Tabela 1 - Análise elemental EDS das partículas de catalisadores

Partícula	Elemento	%atômica
MLG	Carbono	100,00
	Oxigênio	56,46
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	Manganês	14,82
	Ferro	28,72
$\text{MoO}_2$	Oxigênio	69,30
	Molibdênio	30,70

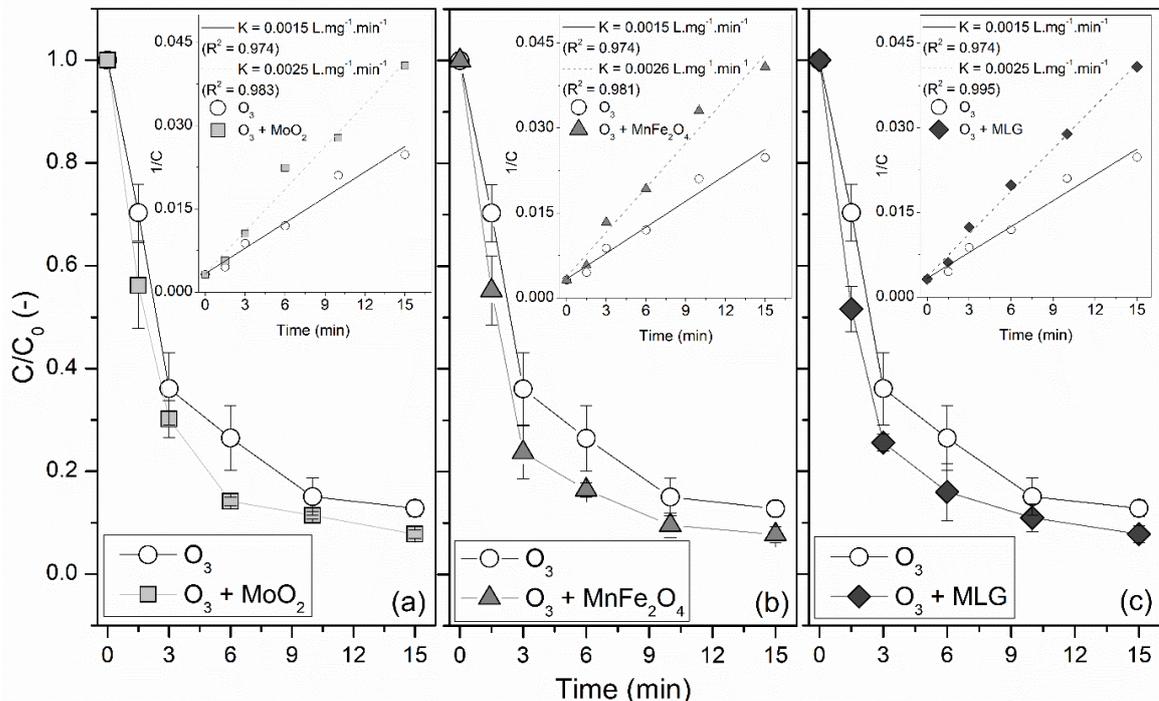
Fonte: Elaborado pelo autor, 2023

É possível visualizar que a MLG é tipicamente uma plaqueta de estrutura em camadas finas com poucas camadas de grafeno. A dispersão aqui usada consiste em uma diversidade de partículas com espessura variando de 0,7 a 10 nm e área variando de nanômetro quadrado a micrômetro (cerca de 1-5  $\mu\text{m}^2$ ). As partículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{MoO}_2$  apresentam morfologia semelhante, que são compostos por partículas irregulares com alto grau de aglomeração com tamanho médio de 10–20  $\mu\text{m}$ . A aglomeração de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  pode ser atribuída às interações magnéticas entre essas partículas (BAKHTEEVA *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2009; MARIMÓN-BOLÍVAR; GONZÁLEZ, 2018).

#### 4.3.2 Remoção de cor em função do tempo de reação

Os processos de descoloração usando ozônio geralmente produzem resultados rápidos, onde o tempo não é uma variável significativa. Corroborando essa constatação, os resultados da Figura 14 mostram que a cor da solução de melanoidina foi drasticamente reduzida para quase 90% em apenas 10 minutos de reação (com apenas gás ozônio, ver círculos abertos). Após 15 min, o impacto do tempo de reação na eficiência da remoção da cor desaparece.

Figura 14 - Comparação entre a descoloração de melanoidina pelos processos de ozonização catalítica e não-catalítica



Fonte: Do autor, 2023

Nota: (a) MLG, (b)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e (c)  $\text{MoO}_2$

Os círculos abertos representam os resultados do processo não-catalítico (apenas com ozônio).

Os encartes mostram a cinética de descoloração.

Apesar da alta eficiência utilizando apenas ozônio escoando na solução, optou-se por averiguar se a presença de  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e MLG, com a combinação de ozônio, poderia interferir no processo de remoção de cor, em diferentes tempos de reação. Esses resultados experimentais também são mostrados na Figura 14. É importante notar que a diferença entre os três materiais catalíticos não foi significativa e todos eles apresentaram comportamento semelhante em termos de remoção de cor. Em comparação com os resultados para a ozonização não catalítica, pode-se prever que os catalisadores sob investigação têm um impacto potencial na remoção de cor em soluções contendo melanoidina. Para confirmar essa suposição, modelos de cinética de reação de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram considerados para avaliar a cinética de descoloração da melanoidina na presença dos três pós heterocatalisadores. Os resultados do ajuste, apresentados nos encartes da Figura 14, indicam que a reação de descoloração segue a cinética de pseudo-segunda ordem para todos os sistemas catalíticos. Para esta reação de ordem, um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) maior que 0,974 para todos os experimentos foi encontrado. Apesar disso, um ajuste considerando um modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentou um  $R^2$  máximo de 0,884.

As constantes de taxa de reação ( $K$ ), para cada sistema, podem ser calculadas usando a equação geral de pseudo-segunda ordem, como segue:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + K t \quad (1)$$

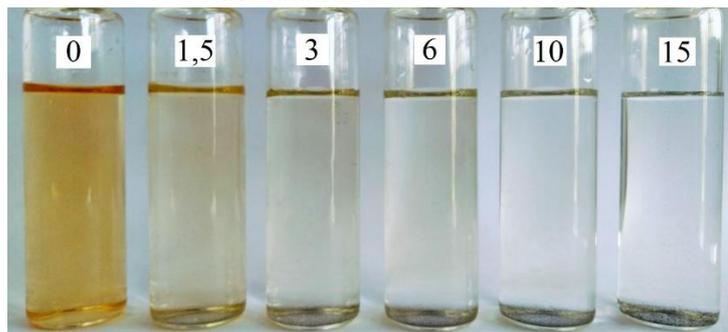
em que  $t$  é o tempo de reação,  $C$  e  $C_0$  são as concentrações de melanoidina nos tempos de reação  $t$  e 0, respectivamente.

Os respectivos valores de  $K$  foram estimados por regressão linear e listados nos encartes da Figura 14. Pode-se observar que as taxas de reação da ozonização catalítica ( $K = 0,0025 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  para  $\text{MoO}_2$  e MLG, e  $K = 0,0026 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  para  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) foram aproximadamente 1,7 vezes maiores que a taxa de reação da ozonização não-catalítica ( $K = 0,0015 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Após 15 min, a eficiência na remoção de cor foi de 87,2% na ozonização não-catalítica e 92,3% para a ozonização catalítica, sendo este valor indiferente para todos os três catalisadores.

Com base nos resultados da Figura 14, pode-se concluir que a remoção de cor em soluções contendo melanoidina é fortemente dependente da concentração de ozônio e é melhorada pela presença de materiais catalíticos. Corroborando essa constatação, a Figura 15 mostra a cor das soluções de melanoidina durante a reação de ozonização (sem material catalítico). O primeiro recipiente (indicado como "0") corresponde à solução bruta, que apresenta coloração marrom característica da presença de moléculas de melanoidina. A

descoloração da solução aumenta em função do tempo de reação de forma que, ao final de 15 min, uma solução praticamente transparente é observada. O mesmo comportamento de cor aparente foi observado nos processos de ozonização catalítica.

Figura 15 - Imagem das soluções de melanoidinacoletados em diferentes tempos de reação durante a ozonização não-catalítica



Fonte: Do autor, 2023

Nota: Tempos de reação em minutos

### 4.3.3 Oxidação de carbono orgânico

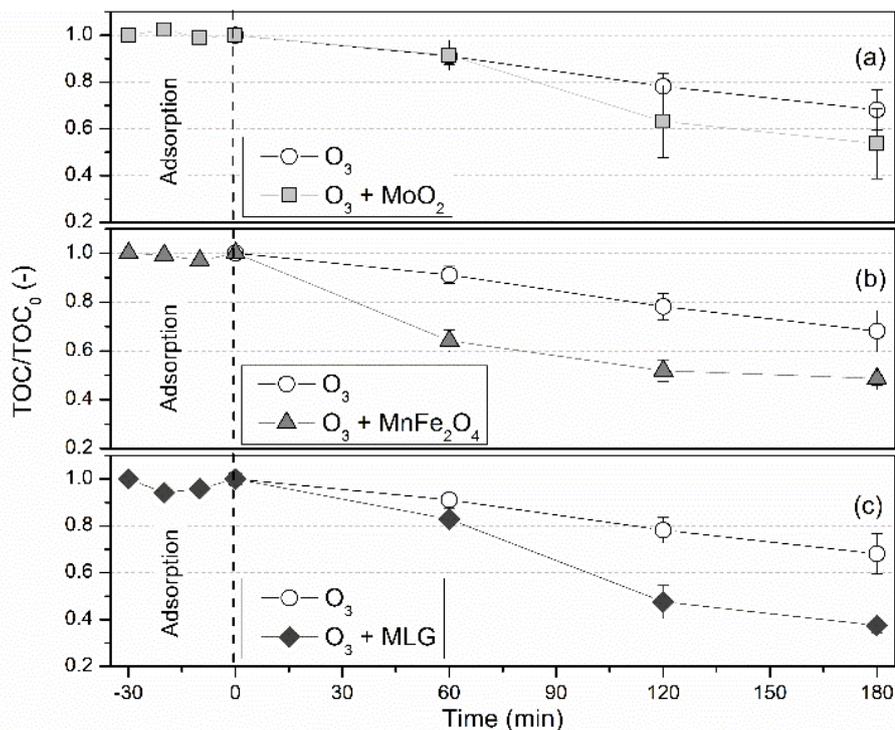
O parâmetro mais importante das águas residuais é a cor; entretanto, este único parâmetro não garante que a matéria orgânica, presente nessas soluções, tenha sido parcial ou totalmente mineralizada (oxidada). Assim, medidas de carbono orgânico total (TOC) foram realizadas para verificar o efeito do tempo de reação na capacidade de oxidação catalítica. A Figura 16 mostra o  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  normalizado (onde  $\text{TOC}_0$  é o carbono orgânico total estimado a partir da solução bruta) em soluções de melanoidina por ozonização (ver círculos abertos) e ozonização catalítica usando  $\text{MoO}_2$  (a),  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (b) e MLG (c), em diferentes momentos experimentais.

Os resultados indicam que o teor de carbono orgânico total nas soluções diminuiu gradativamente com o tempo de reação catalisada. As taxas máximas de remoção de TOC em 180 min foram 32%, 46%, 51% e 63%, usando apenas,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e MLG, respectivamente. Entre esses catalisadores, o MLG ilustrou a maior eficiência de remoção. Além disso, nenhuma adsorção de melanoidina foi observada durante 30 minutos antes da reação, sem ozônio fluindo para o sistema.

A Figura 16 também mostra que quando o tempo de oxidação catalítica excede 180 min, as taxas de remoção de TOC parecem saturar para todos os sistemas catalíticos. Depois

disso, os orgânicos macromoleculares foram degradados em pequenas moléculas orgânicas, que não podiam mais ser oxidadas por ozonização e ozonização catalítica.

Figura 16 - Remoção normalizada de TOC das soluções demelanoidina pelos processos de ozonização catalítica e não-catalítica



Fonte: Do autor, 2023

Nota:(a) MLG, (b)  $MnFe_2O_4$  e (c)  $MoO_2$

Os círculos abertos representam os resultados do processo não-catalítico (apenas com ozônio).

Além disso, é importante informar que novos aumentos na dosagem catalítica não mostraram melhorias significativas na degradação da matéria orgânica, para todos os sistemas estudados. Isso pode ser explicado pela saturação de sítios ativos devido à agregação de catalisadores na solução. Na verdade, a aglomeração das partículas de catalisadores desempenha um papel importante na eficiência de degradação, especialmente para MLG e sistemas magnéticos, uma vez que a acessibilidade dos sítios ativos diminui com a consequente diminuição da área de superfície (BAKHTEEVA *et al.*, 2015; MARIMÓN-BOLÍVAR; GONZÁLEZ, 2018). Para reduzir o problema de aglomeração, diferentes materiais e tratamentos têm sido empregados (BAIG *et al.*, 2021; LUCIANO *et al.*, 2020; ZHU *et al.*, 2021). No entanto, o alto custo envolvido nesses processos catalíticos não é bem-vindo em estações de tratamento de águas residuais. Ao contrário, mesmo sem atingir a oxidação completa da matéria orgânica, os resultados obtidos nesta pesquisa são promissores

e podem servir de base para o desenvolvimento de sistemas de tratamento de efluentes de baixo custo.

De volta aos resultados da ozonização catalítica, as moléculas de ozônio quando dissolvidas na solução aquosa podem ser decompostas em  $\cdot\text{OH}$  e oxidar a melanoidina mesmo sem a presença de um material catalisador. Por outro lado, os pós de  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e MLG aceleraram significativamente o processo de ozonização, melhorando a decomposição  $\text{O}_3$  e consequentemente a produção de  $\cdot\text{OH}$ . Vários mecanismos de ozonização catalítica foram relatados na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2020). Para  $\text{MoO}_2$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  foi assumido um modelo de interação, previamente relatado na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2019), baseado nas seguintes etapas. Em uma primeira etapa, as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  são adsorvidas e ativadas na superfície catalítica, onde os íons Mo e Mn atuam como sítios ativos para transferir elétrons para o agente oxidante. Depois disso, as moléculas de ozônio são interconectadas na forma de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-OH}^-\text{-O}_3$  e  $\text{MoO}_2\text{-OH}^-\text{-O}_3$ , formando espécies ativadas, tais como  $\cdot\text{O}_2\text{H}$  e  $\cdot\text{O}_2^-$ , conforme mostrado nas Equações 2 e 3:



Nas etapas seguintes,  $\cdot\text{O}_2^-$  reage com  $\text{O}_3$  produzindo  $\cdot\text{O}_3^-$ , que por sua vez, se decompõe em  $\cdot\text{OH}$ , de acordo com as Equações 4, 5 e 6:

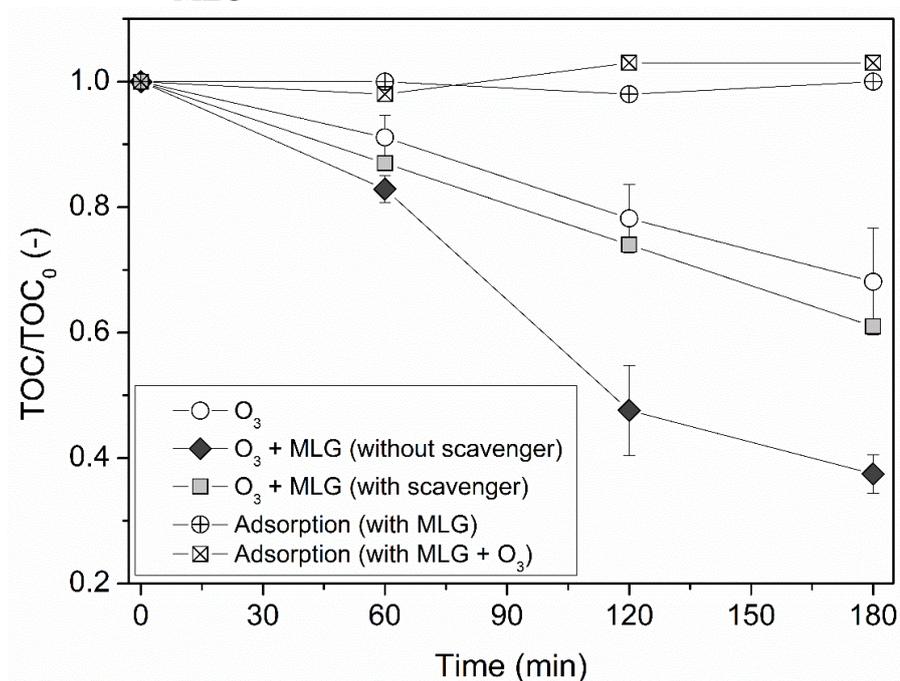


Um aumento na produção de  $\cdot\text{OH}$  na presença de  $\text{MoO}_2$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  explica um aumento na matéria orgânica oxidada, em comparação com o processo de ozonização. Ao comparar os dois materiais,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  é o catalisador mais eficiente. Isso pode ser atribuído ao fato de que o Mn tem propriedades de transporte de elétrons superiores ao Mo, o que pode aumentar a transferência de elétrons acelerando o processo de decomposição do ozônio. Além disso,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  pode ser facilmente separado da solução de melanoidina, utilizando um campo magnético externo.

Agora será discutido o que acontece durante a ozonização catalítica usando MLG, que resultou na maior eficiência de remoção de carbono orgânico entre os processos de ozonização catalítica. O mecanismo envolvido segue o mesmo processo discutido acima para os demais catalisadores, no qual radicais hidroxila são responsáveis pela degradação das

macromoléculas de melanoidina, uma vez que a estrutura do grafeno apresenta grande capacidade de doar elétrons para a reação de decomposição do ozônio. Para confirmar, um conjunto de experimentos foi conduzido usando isopropanol para sequestrar o  $\cdot\text{OH}$  gerado. As mesmas experiências mostradas na Figura 16 foram repetidas para MLG na presença, ou não, de isopropanol (Figura 17).

Figura 17 - Efeitos da adição de um sequestrador de radicais no processo de ozonização catalítica com MLG e avaliação da adsorção de melanoidina nas partículas de MLG



Fonte: Do autor, 2023

É possível observar que a taxa de remoção de TOC é reduzida quando o sequestrador é adicionado ( $\text{O}_3 + \text{MLG} + \text{scavenger}$ ), tornando-se quase o mesmo que para a ozonização não catalítica. Este resultado indica que  $\cdot\text{OH}$  é a espécie oxidativa envolvida na degradação da melanoidina usando MLG como catalisador.

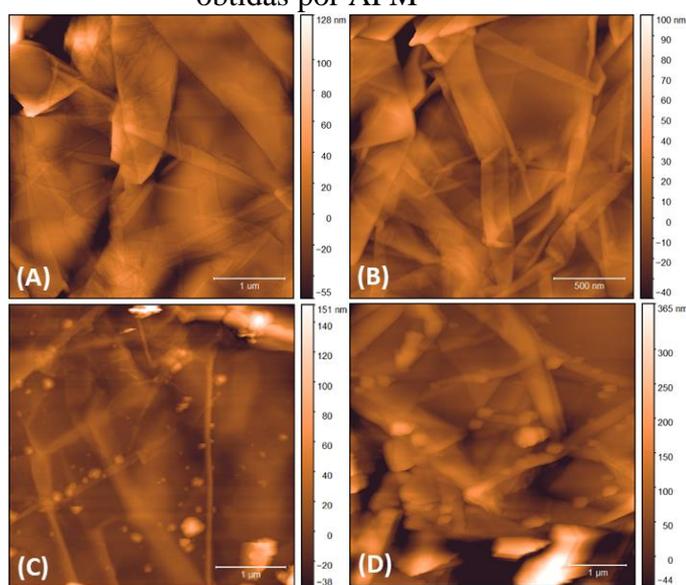
O isopropanol reduziu a eficiência de remoção de TOC de 63% para 39%, indicando que a adição deste álcool (sequestrador) não tem influência na degradação da melanoidina no processo de ozonização não catalítica. Com essas informações, é possível concluir que na ausência de MLG a mineralização ocorre quase que diretamente por  $\text{O}_3$ , enquanto na presença do catalisador há uma contribuição expressiva da produção de  $\cdot\text{OH}$ . Oliveira e colaboradores (2019) mostram resultados semelhantes, usando  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  como um catalisador heterogêneo.

Eles relatam que no processo de ozonização catalítica são criados radicais hidroxila com potencial de oxidação de 2,80 eV, maior que 2,07 eV para o processo de ozonização.

A Figura 17 também mostra que as moléculas de melanoidina não são adsorvidas por MLG. Experimentos de adsorção foram realizados durante 180 min para mostrar que a oxidação é o único processo de remoção de TOC durante os processos de ozonização e ozonização catalítica. Os experimentos de adsorção foram realizados em duas condições distintas: utilizando MLG bruta e MLG tratada com ozônio (as partículas de MLG foram expostas ao ozônio por 180 minutos, em água deionizada).

O grafeno multicamadas (MLG) tem excelentes características, como altas condutividades elétrica e térmica (NATIVIDADE *et al.*, 2019) e é suposto ter uma grande área de superfície (BALANDIN, 2011). Também se sabe que a liberação de materiais semelhantes, como grafeno e óxido de grafeno (GO), em estações de tratamento de água e esgoto pode causar algumas transformações físico-químicas nesses materiais, especialmente quando o ozônio está fluindo no sistema (DU *et al.*, 2019; TAO *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2014). Por exemplo, análises de microscopia mostraram que a ozonização levou ao amassamento de nanofolhas GO, truncamento de bordas GO, formação de orifícios e produção de fragmentos grafênicos de pequeno porte (DU *et al.*, 2019). A Figura 18 mostra as imagens de microscopia de força atômica (AFM) de uma aglomeração de pelotas de MLG antes e depois do processo de ozonização.

Figura 18 - Morfologia das partículas de MLG obtidas por AFM



Fonte: Do autor, 2023

Nota:(a) e (b): antes do tratamento com ozônio.

(c) e (d): depois do tratamento com ozônio

Pode-se observar que após a exposição ao ozônio a superfície do MLG muda de aparência principalmente nas bordas do grafeno. Após a exposição ao ozônio, a borda do material apresenta um realce mais acentuado que pode estar associado à oxidação dos átomos de carbono nesta região, uma vez que a quebra de ligações nas bordas do grafeno é mais fácil (PEREIRA *et al.* 2019). Também é possível observar a presença de particulados de diferentes tamanhos na superfície do grafeno, provavelmente da MLG. Assim, concluímos que o processo de ozonização aumenta a concentração de sítios defeituosos na MLG, os quais influenciam fortemente a produção de  $\cdot\text{OH}$  levando à maior eficiência, na remoção de matéria orgânica, entre os demais materiais catalíticos. Além disso, o MLG possui uma grande área de superfície, o que também auxilia positivamente nos processos catalíticos.

#### 4.4 CONCLUSÕES

Esta etapa do trabalho avaliou o efeito dos catalisadores  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e MLG no processo de ozonização para descolorir e degradar a melanoidina em solução aquosa. Para isso, foi utilizado um reator encamisado (300 mL), onde a solução foi mantida a 25 °C, e recebeu gás ozônio (vazão = 1 L  $\text{min}^{-1}$ ; concentração = 74 mg  $\text{L}^{-1}$ ). As principais conclusões são:

- a) Todos os materiais catalíticos têm melhorado o desempenho do processo de ozonização, tanto para remoção de cor quanto para degradação de TOC, na solução de melanoidina;
- b) O desempenho entre os catalisadores foi praticamente o mesmo em termos de remoção de cor.
- c) A ozonização catalítica utilizando MLG apresentou a melhor eficiência na remoção de TOC da solução de melanoidina, após 180 min de reação. A eficiência praticamente dobrou quando comparada à ozonização não catalítica;
- d) O aumento da eficiência de remoção de TOC, utilizando MLG, é atribuído à geração de mais radicais hidroxila, na presença deste catalisador;
- e) O MLG apresentou alterações em sua superfície durante o processo de ozonização. No entanto, essas mudanças aparentemente não afetaram suas funções como catalisador no processo de ozonização e também não adicionaram outros mecanismos de remoção ao processo, como a adsorção.

Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados no periódico *Brazilian Journal of Chemical Engineering* (MATEUS *et al.*, 2022).

## CAPÍTULO 5      OZÔNIZAÇÃO CATALÍTICA DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS COM GRAFENO MULTI-CAMADAS

### RESUMO

Grafeno multi-camadas (MLG) foi estudado como catalisador no processo de ozonização para remover substâncias húmicas (SH) presentes em águas superficiais. Experimentos de ozonização foram realizados em um reator encamisado preenchido com 250 mL de solução aquosa de SH (concentração = 750 mg L<sup>-1</sup>) e 0,1 g de MLG (apenas para ozonização catalítica) alimentado com ozônio (concentração de 22 mg L<sup>-1</sup>, taxa de fluxo de 1 L min<sup>-1</sup>). Também foram avaliados dois pré-tratamentos ao MLG (pré-ozonização e moagem de alta energia) e três valores de pH no início da reação (6; 9,5; e 12). A presença do catalisador aumentou a eficiência do processo de ozonização para remoção de cor (436 nm) e também para remoção de carbono orgânico total (TOC). Ambos os pré-tratamentos potencializaram o desempenho do MLG como catalisador no pH 9,5. Nos outros valores de pH o desempenho do catalisador foi nulo ou negativo. A reação de ozonização não-catalítica em pH 9,5 possibilitou remoção de 90,9% de cor, em apenas 15 min. Com a adição do MLG ao processo, a eficiência de remoção saltou para 95,2% (MLG sem tratamento); 96,7% (MLG ozonizado) e 97,3% (MLG moído). As taxas de remoção de TOC em 60 min utilizando apenas ozônio foram de 38,3% na ozonização não-catalítica; 40,9% com o MLG sem tratamento; 66,0% com o MLG ozonizado e 56,7% com o MLG moído. Conclui-se que o processo de ozonização utilizando MLG como catalisador é capaz de remover SH e, conseqüentemente, aumentar a eficiência dos sistemas de tratamento de água e águas residuárias.

Palavras-chave: Processo oxidativo avançado. Tratamento de águas superficiais. Catalisador.



## 5.1 INTRODUÇÃO

As águas superficiais não tratadas podem ter altos níveis de substâncias húmicas (SH), o que pode afetar negativamente o desempenho de processos de tratamento comuns, como o processo de coagulação (ZHAO *et al.*, 2020). Por outro lado, durante a cloração de água contaminada com alta densidade de SH, subprodutos tóxicos para os seres humanos são formados (TURKAY *et al.*, 2017), sendo necessário eliminar efetivamente as SH das águas superficiais antes da cloração.

Neste sentido é essencial aprofundar a pesquisa sobre novos processos de tratamento eficientes para remoção das SH. Até o momento, alguns métodos convencionais, como oxidação avançada (JUNG *et al.*, 2016), filtração por membranas (YUSOF *et al.*, 2016), biofiltração (SEREDYŃSKA-SOBECKA *et al.*, 2006), coagulação/precipitação (JIN *et al.*, 2018), troca iônica (WANG *et al.*, 2009) e adsorção (AN *et al.*, 2016) têm sido amplamente estudados para a remoção de SH da água.

O ozônio é bem conhecido como um oxidante potente com boa eficiência na degradação de matéria orgânica. No entanto, o processo de ozonização tradicional pode apresentar um alto custo, especialmente para aplicações de grande escala (MOUSSAVI *et al.*, 2015). Nos últimos anos, o processo de ozonização catalítico foi introduzido como uma nova classe de processos oxidativos avançados (POAs). Em um processo de ozonização catalítico heterogêneo, o ozônio e um composto sólido (usado como catalisador) participam de uma reação para gerar poderosos radicais oxidantes, como os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ).

A ozonização catalítica tem sido extensivamente investigada como um novo POA devido à sua alta eficiência na degradação e mineralização de compostos orgânicos recalcitrantes a uma alta taxa de oxidação e baixo tempo de reação (WU; KUO; CHANG, 2008). Uma grande variedade de óxidos metálicos e materiais cerâmicos foi avaliada quanto ao potencial de catálise no processo de ozonização para tratamento de água (LEE *et al.*, 2005).

O principal objetivo desta etapa do estudo foi analisar se o uso de grafeno multicamadas (MLG) como catalisador pode potencializar a reação de ozonização das SH. Em função das diferenças nas propriedades físico-químicas do grafeno nas formas oxidada e reduzida (ZHU *et al.*, 2010a), submeter o MLG há diferentes tratamentos capazes de alterar suas propriedades e possivelmente elevar o seu impacto no processo de ozonização catalítica. Diante disso, os objetivos secundários foram avaliar como a aplicação de tratamentos

oxidativos no MLG influencia seu potencial como catalisador do processo de ozonização. Ostratamentos avaliados foram a pré-oxidação do MLG com  $O_3$  e a moagem de alta energia (ou *ballmilling*).

## 5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreve os materiais e métodos utilizados nos experimentos de ozonização, no pré-tratamento e caracterização do MLG e nas análises de cor e carbono orgânico.

### 5.2.1 Materiais

Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio ( $Na_2SO_3$ ) foram adquiridos da Dinâmica, Brasil. O gás oxigênio (99,5%) foi fornecido pelo IBG, Brasil. As substâncias húmicas foram adquiridas na forma de sal de ácido húmico fornecido pela Sigma-Aldrich. As partículas de grafeno multicamadas (MLG) foram resultantes da expansão térmica do grafite natural doado pela Nacional de Grafite Ltda.

### 5.2.2 Pré-tratamento do MLG com ozônio

Uma dispersão de 1,0 g de partículas de MLG em 250 mL de água foi preparada em um frasco de politereftalato de etileno submetido a banho ultrassônico por 30 minutos. Posteriormente a dispersão de MLG foi submetida a ozonização em um reator de vidro encamisado (300 mL), mantido a 25°C por um banho termostático (TECNAL TE-2005, Brasil). O gás ozônio foi gerado a partir de gás oxigênio por um gerador de ozônio (myOZONE M10, Brasil) a uma concentração de 74 mg L<sup>-1</sup>. O ozônio foi alimentado no reator através de um difusor poroso de sílica a uma taxa de fluxo de 1 L min<sup>-1</sup>. O ozônio residual no gás do reator foi absorvido por uma solução aquosa  $Na_2SO_3$  de 10%. O sistema de ozonização é o mesmo apresentado no capítulo anterior (Figura 12).

### 5.2.3 Pré-tratamento do MLG por moagem de alta energia

Um total de 1,0 g de partículas de MLG foi inserido em um frasco cilíndrico de carbetto de tungstênio, juntamente com duas esferas também de carbetto de tungstênio. A

relação entre a massa das esferas e das partículas foi de aproximadamente 16:1. O tratamento foi realizado aplicando 30 min de moagem em um moinho de esferas SPEX 8000M.

#### 5.2.4 Caracterização dos catalisadores

A morfologia e a análise química dos catalisadores foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) modelo LEO 1450VP acoplado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) Oxford e também por microscópio de força atômica (AFM) da Agilent. A microscopia de força atômica foi usada para investigar a superfície das partículas de MLG antes e depois do experimento de ozonização. Um microscópio Shimadzu SPM9700 foi usado junto com um cantilever para modo dinâmico adquirido da NT MDT Co. As imagens foram obtidas usando o *software* Gwyddion. A caracterização por meio de espectroscopia Raman foi realizada no equipamento SenterraBruker com laser de 532nm.

#### 5.2.5 Experimentos de ozonização

O sistema de ozonização é o mesmo utilizado no pré-tratamento das partículas de MLG, no entanto, de modo a destacar o efeito do catalisador sobre o processo de ozonização, a concentração de ozônio aplicada foi aproximadamente 30% da concentração aplicada anteriormente, isto é, 22 mg L<sup>-1</sup>.

Os experimentos de ozonização catalítica e não-catalítica foram realizados em triplicata. O reator foi preenchido com 250 mL de solução aquosa de SH (concentração inicial = 750 mg L<sup>-1</sup>; pH natural da solução = 9,5) e 0,1 g de MLG (apenas para ozonização catalítica). Também foram realizados conjuntos adicionais de experimentos utilizando amostras de MLG submetidas previamente a um tratamento de pré-oxidação com O<sub>3</sub> e amostras submetidas previamente à moagem de alta energia (ou *ballmilling*). Adicionalmente, foram realizados ensaios ajustando o pH da solução de SH no início da reação para 6 e 12, empregando quantidades apropriadas de soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH. A Tabela 2 resume a quantidade de ensaios realizados com cada configuração.

Posteriormente, a solução foi submetida à agitação magnética (Fisatom 752A, Brasil) e o gás ozônio foi inserido no reator. Alíquotas da solução aquosa foram coletadas em vários intervalos de tempo, centrifugadas e filtradas (membrana de ésteres de celulose mistos, tamanho dos poros = 0,45 μm).

Tabela 2 - Quantidade de experimentos realizados

<b>Catalisador</b>	<b>pH 6</b>	<b>pH 9,5</b>	<b>pH 12</b>	<b>Total</b>
Nenhum	3	3	3	9
MLGvirgem	3	3	3	9
MLGozonizado	3	3	3	9
MLG moído	3	3	3	9
<b>Total</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>36</b>

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023

### 5.2.6 Análises de cor e carbono orgânico

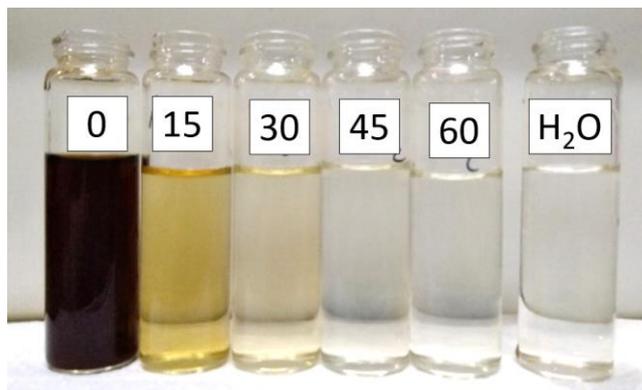
A cor foi analisada utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda25) com um comprimento de onda de absorção máxima de 436 nm. Foi utilizado um analisador TOC (Shimadzu TOC-L CPH/CPN) para análise do TOC.

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.1 Efeito do tempo de reação na remoção de cor

Os resultados da Figura 19 mostram que a cor da solução de substâncias húmicas é removida principalmente durante os primeiros 15 minutos, de modo semelhante ao observado nos ensaios de ozonização de melanoidina apresentados no capítulo anterior (Figura 15). No entanto, a remoção continua até os primeiros 45 minutos e só então o impacto do tempo de reação na eficiência de remoção de cores perde significância.

Figura 19 - Imagem das soluções de SH coletadas em diferentes tempos de reação durante a ozonização catalítica partindo do pH 9,5 utilizando MLG ozonizado

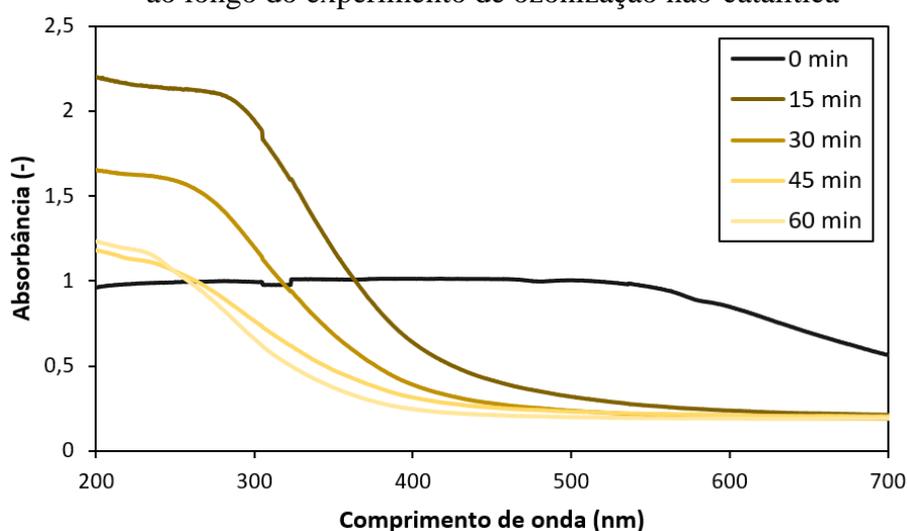


Fonte: Do autor, 2023

Nota: Tempos de reação em minutos

A solução de substâncias húmicas apresenta uma cor aparente escura, característica de uma absorvância alta na faixa do visível (Figura 20). Ao decorrer da ozonização, a cor aparente da solução vai se tornando mais clara, o que está correlacionado com a redução da absorvância nessa faixa. Inclusive, a absorvância no comprimento 436 nm é comumente utilizada na quantificação de substâncias húmicas (UYGUNER; BEKBOLET, 2005).

Figura 20 - Modificação da absorvância espectral da solução de SH ao longo do experimento de ozonização não-catalítica



Fonte: Do autor, 2023

Após o início da ozonização, percebe-se a formação de um platô de absorvância na faixa do ultravioleta entre 200 e 300 nm. A absorvância nesta faixa está relacionada com a presença de compostos aromáticos e ligações duplas conjugadas (UYGUNER; BEKBOLET, 2005; ROSARIO-ORTIZ; SNYDER; SUFFET, 2007). Antes de ser exposta ao processo de ozonização, a solução de substâncias húmicas apresentou menor absorvância nessa faixa, pois o sal de ácido húmico utilizado na produção da solução não é um composto aromático. Possivelmente, após o início da aplicação de ozônio a molécula de sal de ácido húmico passou a exercer a função de um bloco de construção, formando subprodutos aromáticos intermediários. Com a contínua exposição ao ozônio, os subprodutos intermediários vão sendo degradados, como indicado pela redução da altura do platô entre 15 e 45 min.

Lamsal, Walsh e Gagnon (2011) avaliaram a eficiência de diferentes POAs para remoção de substâncias húmicas naturais utilizando, entre outras métricas, a absorvância no comprimento 254 nm e a concentração de TOC. Eles também observaram uma redução da absorvância no ultravioleta e da concentração de TOC durante a aplicação dos diferentes POAs.

Enquanto a redução da absorvância no ultravioleta indica a perda de estruturas de ligação dupla aromáticas e/ou conjugadas, a redução na concentração de TOC indica a mineralização da matéria orgânica. Portanto, uma diferença entre a eficiência de redução de absorvância e a eficiência de redução de TOC é reflexo de uma oxidação apenas parcial da matéria orgânica, com a formação de subprodutos.

Lamsal, Walsh e Gagnon (2011) também encontraram uma correlação positiva entre a redução da absorvância na faixa do ultravioleta e a redução do potencial de formação trihalometanos, importantes subprodutos tóxicos do processo de desinfecção por cloração. Conforme destacado por Bond e colaboradores (2009), os compostos precursores dos trihalometanostendem a ser majoritariamente aromáticos.

Por fim, entre 45 e 60 min, há uma tendência de estabilização dos valores de absorvância indicando que a maior parte das substâncias húmicas foi oxidada e o ozônio já não consegue oxidar os subprodutos remanescentes. De acordo com Nawrocki e Kasprzyk-Hordern (2010), reações do ozônio com matéria orgânica geralmente levam à formação de aldeídos e ácidos carboxílicos, os quais não reagem com o ozônio.

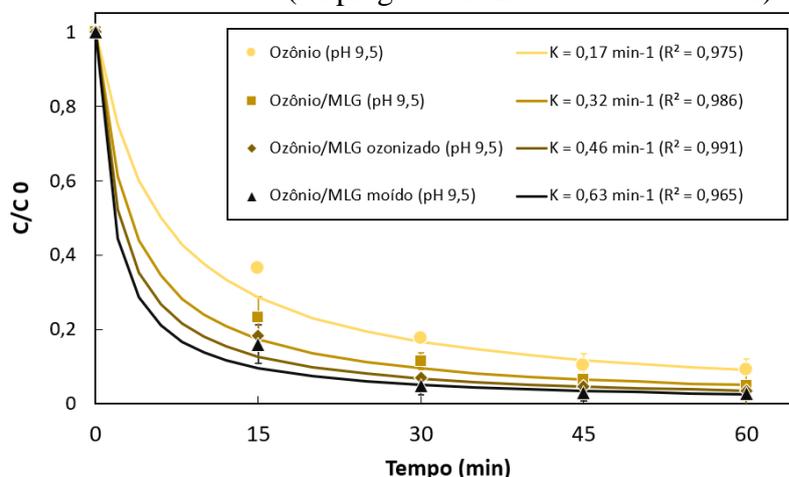
### **5.3.2 Avaliação do MLG como catalisador**

Apesar da alta eficiência injetando apenas ozônio na solução, observada visualmente, decidimos verificar se a aplicação do MLG como catalisador do processo de ozonização poderia interferir na eficiência da remoção de cor da solução de substâncias húmicas, tal como ocorrido para a solução de melanoidina no capítulo anterior (Figura 14). Adicionalmente, verificamos se a aplicação de tratamentos prévios ao MLG, antes dos ensaios de ozonização catalítica, influenciaria no seu papel como catalisador.

A atividade catalítica de um material é fortemente dependente de sua área superficial e também dos sítios ativos presentes nesta superfície. Dos estudos apresentados no capítulo anterior foi verificado que, após o processo de ozonização, o MLG apresentava mudanças em sua superfície, o que poderia estar afetando a atividade catalítica do mesmo. De fato, mudanças na superfície podem melhorar o poder catalítico de um determinado material. Com este objetivo, foram realizados alguns tratamentos no MLG antes deste ser empregado nos ensaios de ozonização catalítica para degradação de SH. Com o objetivo de se aumentar a superfície de contato, o MLG foi moído em um moinho de alta energia. Já, com o objetivo de se modificar a superfície do MLG, o mesmo foi submetido a processos oxidativos empregando o ozônio. A seguir são apresentados os resultados, comparativos, deste estudo.

A Figura 21 mostra a razão  $C/C_0$  (EQUAÇÃO 1), que indica a redução relativa da absorbância (436 nm) das soluções de SH ao longo dos ensaios. Pode-se observar que as taxas de descoloração com o emprego do MLG como catalisador da ozonização foram maiores que a taxa de descoloração sem o emprego de catalisadores: 1,9 vez com o MLG sem tratamento; 2,7 vezes com o MLG ozonizado e 3,7 vezes com o MLG moído. Após 60 min, a eficiência da remoção de cor foi de 90,9% na ozonização não-catalítica; 95,2% com o MLG sem tratamento; 96,7% com o MLG ozonizado e 97,3% com o MLG moído.

Figura 21 – Comparação entre a remoção de cor (436 nm) das substâncias húmicas por ozonização não-catalítica e catalítica (empregando MLG como catalisador)



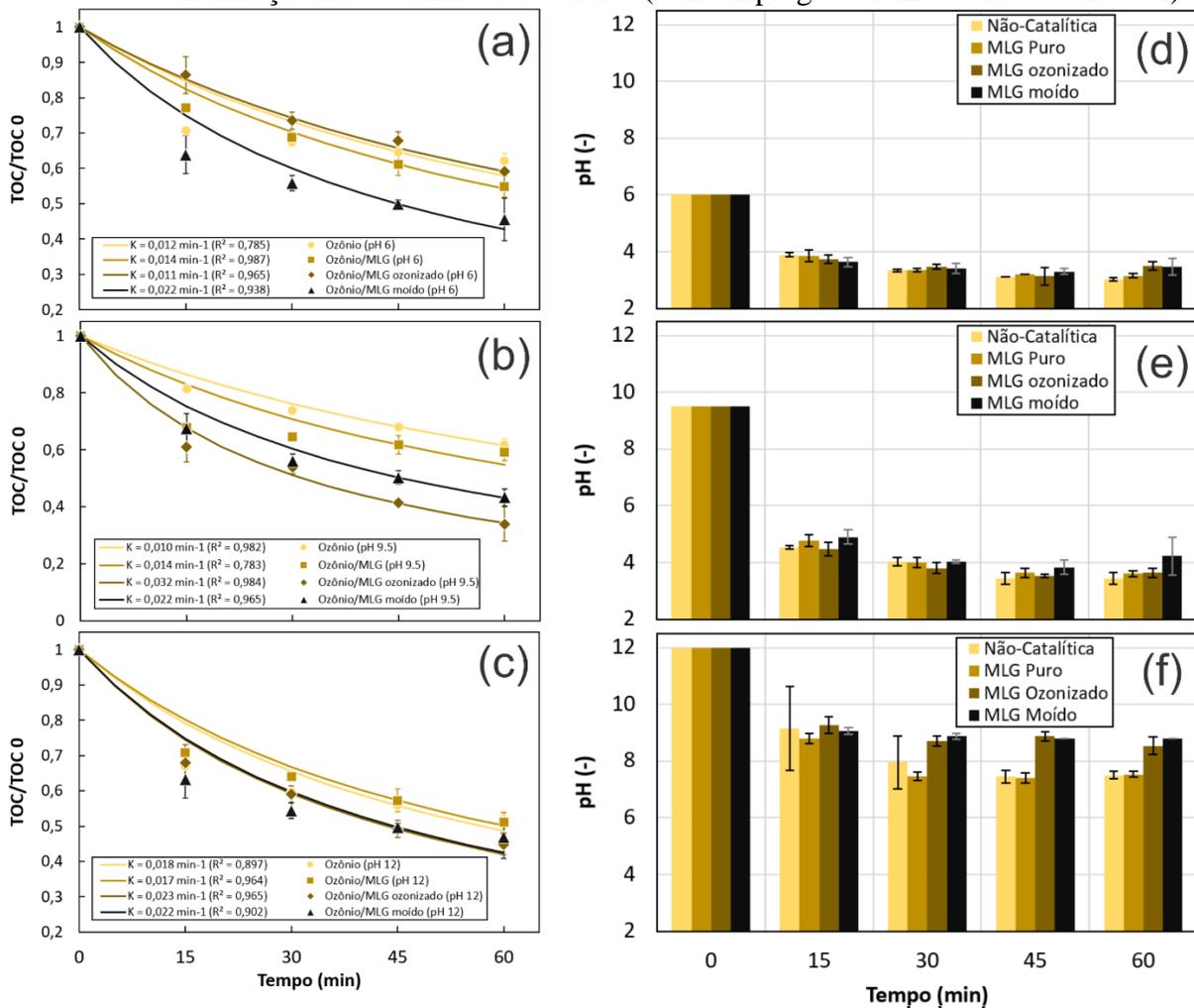
Fonte: Do autor, 2023

Foram realizadas medidas de carbono orgânico total (TOC) para verificar se a matéria orgânica oriunda das soluções de SH foi completamente mineralizada ou se restaram subprodutos intermediários. A Figura 22 mostra a razão  $TOC/TOC_0$  (onde o  $TOC_0$  é o total orgânico de carbono estimado a partir da solução bruta) apresentada pelas soluções de SH ao longo de 1 hora de reação e ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem (EQUAÇÃO 1). Adicionalmente, foram realizados ensaios alterando o valor de pH da solução de SH no início da reação. A razão  $TOC/TOC_0$  obtida nos ensaios realizados com o pH original (9,5) são apresentadas na Figura 22b e o perfil de pH ao longo desses ensaios é apresentado na Figura 22e. A razão  $TOC/TOC_0$  e o perfil de pH obtidos nos ensaios iniciados com o pH 6 são apresentados, respectivamente, na Figura 22a e na Figura 22d e, com pH 12, na Figura 22c e na Figura 22f.

Para os ensaios sem ajuste do pH inicial (Figura 22b), pode-se observar que as taxas de mineralização obtidas com a ozonização catalítica foram maiores que as obtidas com a não-catalítica: 1,4 vez com o MLG sem tratamento; 3,2 vezes com o MLG ozonizado e 2,2

vezes com o MLG moído. Após 60 min, a eficiência da mineralização foi de 38,3% na ozonização não-catalítica; 40,9% com o MLG sem tratamento; 66,0% com o MLG ozonizado e 56,7% com o MLG moído. O efeito dos catalisadores nas taxas de mineralização é semelhante ao observado nas taxas de remoção de cor, com a exceção de que o MLG ozonizado apresentou a maior efeito na mineralização, enquanto o MLG moído apresentou a maior efeito na remoção de cor. Observa-se também que a diferença entre as eficiências de mineralização e as eficiências de remoção de cor confirma a existência de subprodutos intermediários que o ozônio não foi capaz de oxidar completamente, mesmo na presença dos catalisadores.

Figura 22 - Remoção de TOC nas soluções de SH sob diferentes valores de pH através de ozonização não-catalítica e catalítica (com emprego de MLG como catalisador)



Fonte: Do autor, 2023

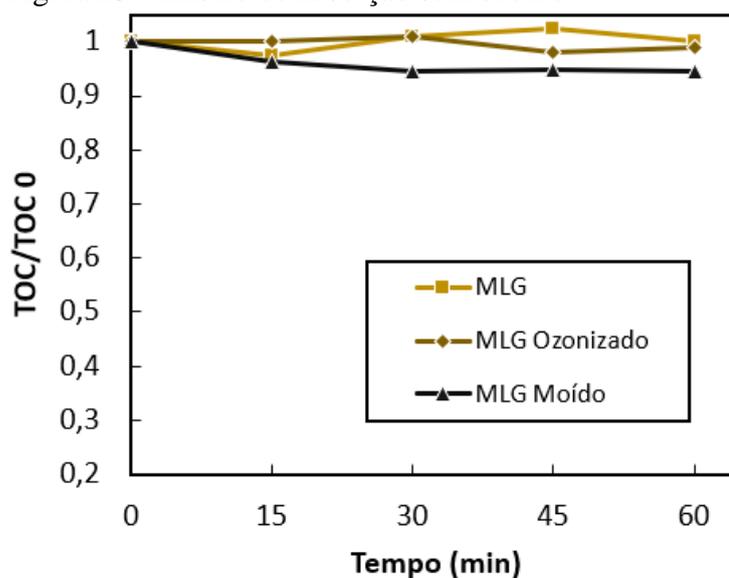
Nota: (a) e (d): Soluções de SH sob pH 6 no início da reação  
 (b) e (e): Soluções de SH sob pH 9,5 no início da reação  
 (c) e (f): Soluções de SH sob pH 12 no início da reação

O aumento da acidez da solução para o pH 6 no início da reação melhorou em 1,2 vez a taxa de mineralização da ozonização não-catalítica, mas teve impacto nulo ou negativo sobre o efeito dos catalisadores. Já a redução da acidez para o pH 12 no início da reação melhorou tanto a taxa de mineralização da ozonização não-catalítica (em 1,8 vez) quanto da ozonização catalítica com MLG sem tratamento (de 1,4 para 1,7 vez), mas teve impacto negativo sobre o efeito do MLG ozonizado e nulo sobre o efeito do MLG moído.

Em todas as configurações de ensaios os perfis de pH apresentaram uma queda brusca dentro dos primeiros 15 minutos seguida de uma tendência à estabilização após 45 minutos. Sabe-se que o ozônio reage com íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) presentes na água podendo levar à formação de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) conforme demonstrado no capítulo anterior (Figura 17), o que justifica a diminuição do pH ao longo dos ensaios. No entanto, aumentar o pH no início da reação não pode ter levado à protonação de certos grupos funcionais ácidos presentes nas SH, inibindo a reação da matéria orgânica com os radicais  $\cdot\text{OH}$  e priorizando que a degradação aconteça por ataque direto do ozônio (YONG; LIN, 2016).

Também foi investigada a possibilidade de parte da remoção de cor e redução de TOC ocorrer por adsorção ao MLG, visto que os tratamentos aplicados ao material poderiam aumentar a quantidade de sítios ativos em sua superfície. A Figura 23 mostra que houve uma pequena remoção de TOC (6%) durante o ensaio de adsorção com MLG moído que pode ter contribuído para o seu efeito na remoção de cor. O equilíbrio é atingido entre 15 e 30 min.

Figura 23 – Ensaio de adsorção sem ozônio

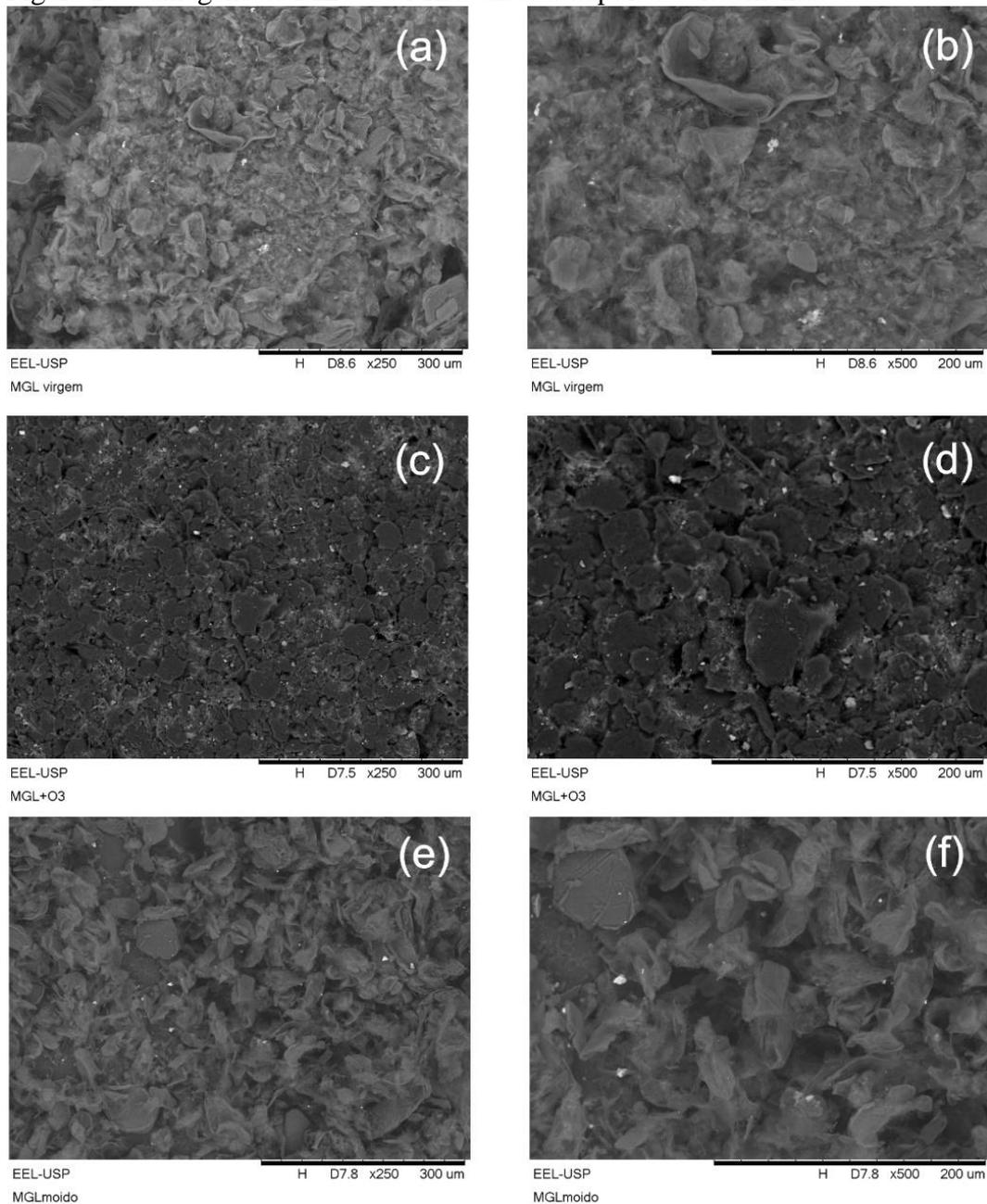


Fonte: Do autor, 2023

### 5.3.3 Composição e morfologia das partículas de MLG tratadas

A microestrutura das partículas de MLG antes e depois dos tratamentos é apresentada na Figura 24.

Figura 24 – Imagens de MEV do MLG antes e depois do tratamento



Fonte: Do autor, 2023

Nota: (a) e (b) MLG sem tratamento;(c) e (d) MLG ozonizado;(e) e (f) MLG moído

Observa-se que as bordas dos flocos de MLG que passaram pelo tratamento com ozônio (Figura 24c e Figura 24d) se tornaram mais erodidas que antes (Figura 24a e Figura

24b). Já em relação às partículas submetidas à moagem (Figura 24d e Figura 24f) não é possível observar claramente nenhuma mudança no tamanho, mas é possível que tenham ocorrido esfoliações durante o processo de moagem, aumentando a superfície disponível ao efeito catalítico.

A Tabela 3 apresenta o resultado da análise elemental EDS, utilizada para avaliar a composição das partículas de MLG antes e depois dos tratamentos.

Tabela 3 - Análise elemental EDS das partículas de MLG antes e depois do tratamento

<b>Partícula</b>	<b>Elemento</b>	<b>%atômica</b>
MLG virgem	Carbono	100,00
	Carbono	89,54
MLG ozonizado	Oxigênio	9,37
	Silício	0,73
	Bromo	0,36
MLG moído	Carbono	100,00

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023

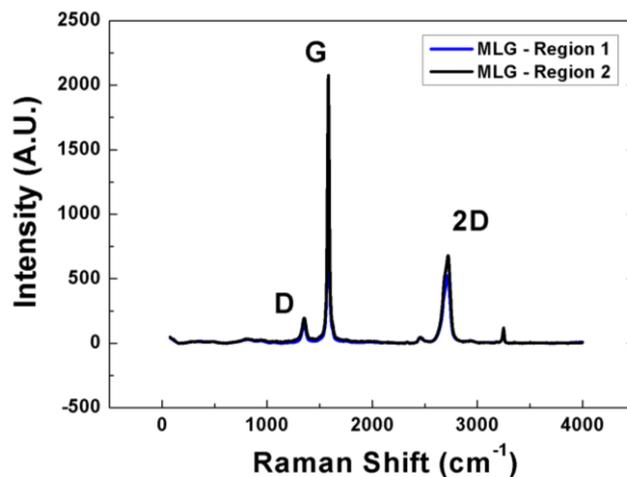
É possível observar que o tratamento com ozônio levou à incorporação de átomos de oxigênio nas partículas de MLG, o que indica que houve oxidação e funcionalização do material. Já o tratamento por moagem de alta energia não alterou a composição original das partículas. Tais resultados corroboram aqueles apresentados na Figura 24.

A Figura 25 apresenta o espectro Raman para a amostra de MLG puro, sem tratamento. Podem-se verificar características típicas para materiais à base de carbono (presença de bandas D, 2D e G). A banda D está situada em  $1440\text{ cm}^{-1}$ , a banda G próximo a  $1572\text{ cm}^{-1}$  e a banda 2D em torno de  $2723\text{ cm}^{-1}$ . A banda D é criada por defeitos na camada atômica do carbono 2D e por fônons nas bordas das regiões mediadoras. Em outras palavras, a banda D é ativa pela dupla ressonância, além de ser fortemente dispersiva com a energia de excitação e normalmente sua intensidade é usada para quantificar a densidade de defeitos na amostra. A banda G se deve à hibridização do carbono  $sp^2$ , que é encontrado no anel de átomos de carbono.

Os espectros Raman para amostra de MLG ozonizado e MLG moído são apresentados, respectivamente, na Figura 26a e na Figura 26b. Comparando os espectros apresentados nas Figura 25 e Figura 26a, verifica-se que o tratamento com ozônio não modificou as propriedades iniciais do MLG, o que não era esperado de acordo com a análise morfológica obtidas via MEV e com a análise elemental EDS. Além disso, foi observada e discutida uma

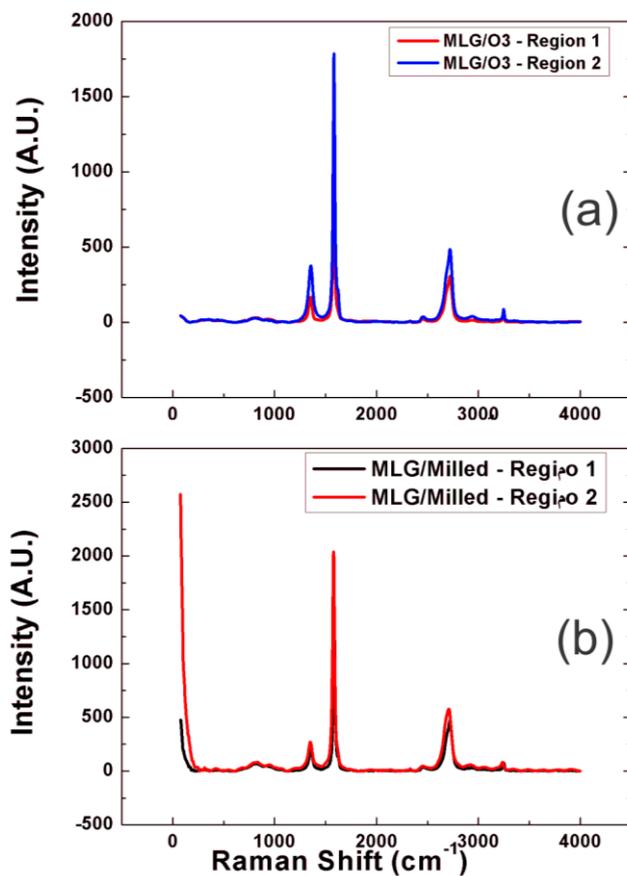
diferença na eficiência do processo de ozonização catalítica com o MLG sem tratamento e com MLG ozonizado indicando uma possível alteração na sua estrutura.

Figura 25 – Espectros Raman do MLG puro



Fonte: Do autor, 2023

Figura 26 – Espectros Raman do MLG tratado

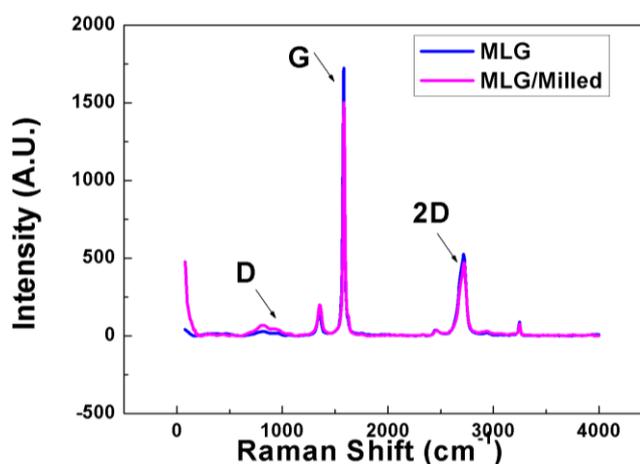


Fonte: Do autor, 2023

Nota: (a) MLG ozonizado; (b) MLG moído

Já no que diz respeito ao MLG moído, os espectros mostraram que houve um deslocamento na intensidade das bandas D e G, destacado na Figura 27. De forma geral, o aumento da intensidade da banda D em conjunto com diminuição da intensidade da banda G sugere um aumento no número de defeitos (FERRARI; BASKO, 2013). De fato, estes achados estão de acordo com as análises morfológicas obtidas via MEV e justificam o aumento da capacidade de adsorção do MLG após a moagem.

Figura 27 – Sobreposição dos espectros Raman do MLG antes e depois da moagem



Fonte: Do autor, 2023

#### 5.4 CONCLUSÕES

Esta etapa do trabalho avaliou o efeito de partículas de MLG submetidas a diferentes pré-tratamentos no processo de ozonização para descolorir e degradar substâncias húmicas em solução aquosa sob diferentes valores de pH. Para isso, foi utilizado um reator encamisado (300 mL), onde a solução foi mantida a 25 °C, e recebeu gás ozônio (vazão = 1 L min<sup>-1</sup>; concentração = 22 mg L<sup>-1</sup>). As principais conclusões são:

- As partículas de MLG com ou sem pré-tratamento melhoraram o desempenho do processo de ozonização, tanto para remoção de cor quanto para degradação de TOC, na solução de substâncias húmicas sem ajuste de pH;
- A ozonização catalítica utilizando MLG moído apresentou a melhor eficiência na remoção de cor da solução de substâncias húmicas, após 60 min de reação. A eficiência praticamente triplicou quando comparada à ozonização não-catalítica;
- A ozonização catalítica utilizando MLG pré-ozonizado apresentou a melhor eficiência na remoção de TOC da solução de substâncias húmicas, após 60 min de

reação. A eficiência praticamente triplicou quando comparada à ozonização não-catalítica;

- d) O desempenho dos catalisadores foi praticamente nulo nos ensaios com ajuste de pH, indicando que o pH ótimo para a ozonização catalítica com MLG está próximo do pH 9,5;
- e) O MLG pré-ozonizado apresentou alterações em sua superfície e incorporou átomos de oxigênio em sua estrutura. Essas alterações potencializaram o efeito catalisador do MLG;
- f) O MLG moído apresentou indicação de maior número de defeitos em sua estrutura, mas sem incorporação de heteroátomos. Essas alterações potencializaram o efeito catalisador do MLG, mas também adicionaram um mecanismo de remoção por adsorção, particularmente eficaz na remoção de cor;

## **CAPÍTULO 6      CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Com base nos capítulos anteriores, conclui-se que o tratamento de água pode se beneficiar com a criação e aplicação de novos nanomateriais, com destaque para o grafeno devido às suas propriedades físico-químicas únicas.

Na forma de MLG, cuja produção é menos custosa e pode ser realizada em grande escala através de técnicas de esfoliação recentemente desenvolvidas, como a esfoliação em fase líquida assistida por cavitação hidrodinâmica, o grafeno se mostrou com uma opção inovadora de catalisador heterogêneo do processo de ozonização.

O MLG é um material isento de metais, o que indica um menor potencial poluente, porém investigações sobre sua toxicidade e destino no meio ambiente ainda precisam ser realizadas.



## REFERÊNCIAS

- AFZAL, Shahzad; QUAN, Xie; LU, Sen. Catalytic performance and an insight into the mechanism of CeO<sub>2</sub> nanocrystals with different exposed facets in catalytic ozonation of p-nitrophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, p. 526-537, 2019.
- AGRAWAL, Archana; SAHU, K. K. Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 2, p. 915-924, 2006.
- AHMED, Shoaib *et al.* Experimental study and dynamic simulation of melanoidin adsorption from distillery effluent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 9, p. 9619-9636, 2020.
- ALI, Sharafat *et al.* Challenges and opportunities in functional carbon nanotubes for membrane-based water treatment and desalination. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 1126-1139, 2019.
- ALLAHVERDIYEV, Adil M. *et al.* Antimicrobial effects of TiO<sub>2</sub> and Ag<sub>2</sub>O nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites. **Future microbiology**, v. 6, n. 8, p. 933-940, 2011.
- ALVES, Paulo Henrique Lopes *et al.* COD removal from sucrose solution using hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide: a comparison between Venturi device and orifice plate. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 24, 2019.
- AMIRI, Ahmad *et al.* A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges. **FlatChem**, v. 8, p. 40-71, 2018.
- AMROSE, Susan E.; CHERUKUMILLI, Katya; WRIGHT, Natasha C. Chemical contamination of drinking water in resource-constrained settings: global prevalence and piloted mitigation strategies. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 45, p. 195-226, 2020.
- AN, Chunjiang *et al.* Removal of sulfonated humic acid from aqueous phase by modified coal fly ash waste: equilibrium and kinetic adsorption studies. **Fuel**, v. 165, p. 264-271, 2016.
- ANANPATTARACHAI, Jirapat *et al.* Chromium (VI) removal using nano-TiO<sub>2</sub>/chitosan film in photocatalytic system. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 16, n. 1, p. 55-70, 2015.
- ANG, Priscilla Kailian *et al.* High-throughput synthesis of graphene by intercalation-exfoliation of graphite oxide and study of ionic screening in graphene transistor. **ACS Nano**, v. 3, n. 11, p. 3587-3594, 2009.

APPLEBAUM, Samuel B. **Demineralization by ion exchange**: in water treatment and chemical processing of other liquids. New York: Academic Press, v. 1, 406 p., 2013. ISBN: 9781483228051.

ARAÚJO, Matheus Neves *et al.* Removal of natural organic matter in waters using hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 24, p. 29, 2020.

ARIMI, Milton M. *et al.* Treatment of melanoidin wastewater by anaerobic digestion and coagulation. **Environmental technology**, v. 36, n. 19, p. 2410-2418, 2015.

AYOUBI-FEIZ, Baharak; MASHHADIZADEH, Mohammad Hossein; SHEYDAEI, Mohsen. Degradation of diazinon by new hybrid nanocomposites N-TiO<sub>2</sub>/Graphene/Au and N-TiO<sub>2</sub>/Graphene/Ag using visible light photo-electro catalysis and photo-electro catalytic ozonation: Optimization and comparative study by Taguchi method. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 704-714, 2019.

AZOUBEL, Suzanna; MAGDASSI, Shlomo. The formation of carbon nanotube dispersions by high pressure homogenization and their rapid characterization by analytical centrifuge. **Carbon**, v. 48, n. 12, p. 3346-3352, 2010.

BABEL, Sandhya; KURNIAWAN, Tonni Agustiono. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 97, n. 1-3, p. 219-243, 2003.

BAIG, Mirza Mahmood *et al.* Dy<sub>x</sub>MnFe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles decorated over mesoporous silica for environmental remediation applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123526, 2021.

BAKHTEEVA, Iu *et al.* Magnetic field-enhanced sedimentation of nanopowder magnetite in water flow. **Environmental technology**, v. 36, n. 14, p. 1828-1836, 2015.

BALANDIN, Alexander A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. **Nature materials**, v. 10, n. 8, p. 569-581, 2011.

BERGER, Claire *et al.* Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 52, p. 19912-19916, 2004.

BIERNACKI, Wojciech; FIJOLEK, Lilla; NAWROCKI, Jacek. Dissolved ozone decomposition in presence of activated carbon at low pH: how experimental parameters affect observed kinetics of the process. **Ozone: Science & Engineering**, v. 41, n. 4, p. 296-311, 2019.

BING, Jishuai *et al.* Mechanism of catalytic ozonation in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ SBA-15 aqueous suspension for destruction of ibuprofen. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 3, p. 1690-1697, 2015.

BLAKE, Peter *et al.* Graphene-based liquid crystal device. **Nano letters**, v. 8, n. 6, p. 1704-1708, 2008.

BOND, Tom *et al.* Disinfection by-product formation and fractionation behaviour of natural organic matter surrogates. **Environmental Science & Technology**, v.43, n. 15, p. 5982e5989, 2009.

BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. Chemical functionalization of graphene with defects. **Nano letters**, v. 8, n. 12, p. 4373-4379, 2008.

BOURLINOS, Athanasios B. *et al.* Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes. **Solid State Communications**, v. 149, n. 47-48, p. 2172-2176, 2009.

BOURLINOS, Athanasios B. *et al.* Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes. **small**, v. 5, n. 16, p. 1841-1845, 2009.

BOXALL, Alistair BA *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions?. **Environmental health perspectives**, v. 120, n. 9, p. 1221-1229, 2012.

BRODIE, Benjamin Collins. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical transactions of the Royal Society of London**, n. 149, p. 249-259, 1859.

BRUHNS, Philipp *et al.* Basic structure of melanoidins formed in the Maillard reaction of 3-deoxyglucosone and  $\gamma$ -aminobutyric acid. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 67, n. 18, p. 5197-5203, 2019.

BURHAN, Muhammad; CHUA, Kian Jon Ernest; NG, Kim Choon. Simulation and development of a multi-leg homogeniser concentrating assembly for concentrated photovoltaic (CPV) system with electrical rating analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 116, p. 58-71, 2016.

BUZAGLO, Matat; SHTEIN, Michael; REGEV, Oren. Graphene quantum dots produced by microfluidization. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 1, p. 21-24, 2016.

CAI, Minzhen *et al.* Methods of graphite exfoliation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 48, p. 24992-25002, 2012. CARSON, Rachel. Silent spring. Houghton Mifflin, Boston, MA, 1962.

CAO, Hongbin *et al.* Promoting effect of nitration modification on activated carbon in the catalytic ozonation of oxalic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 169-176, 2014.

CHANDRA, Ram; CHOWDHARY, Pankaj. Properties of bacterial laccases and their application in bioremediation of industrial wastes. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 17, n. 2, p. 326-342, 2015.

CHANDRA, Ram; KUMAR, Vineet; TRIPATHI, Sonam. Evaluation of molasses-melanoidin decolourisation by potential bacterial consortium discharged in distillery effluent. **3 Biotech**, v. 8, n. 4, p. 1-16, 2018.

CHECA, M. *et al.* Graphene oxide/titania photocatalytic ozonation of primidone in a visible LED photoreactor. **Journal of hazardous materials**, v. 369, p. 70-78, 2019.

CHELLA, Santhosh *et al.* Solvothermal synthesis of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene composite: Investigation of its adsorption and antimicrobial properties. **Applied Surface Science**, v. 327, p. 27-36, 2015.

CHEN, Guohua *et al.* Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. **Carbon**, v. 42, n. 4, p. 753-759, 2004.

CHOWDHARY, Pankaj; RAJ, Abhay; BHARAGAVA, Ram Naresh. Environmental pollution and health hazards from distillery wastewater and treatment approaches to combat the environmental threats: a review. **Chemosphere**, v. 194, p. 229-246, 2018.

CHRISTOFORAKOS, Nikolaos PR; LAZARIDIS, Nikolaos K. Melanoidin removal from aqueous systems by a hybrid flotation-filtration technique. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 93, n. 8, p. 2422-2428, 2018.

CIESIELSKI, Artur; SAMORI, Paolo. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 381-398, 2014.

CIOFFI, Nicola; RAI, Mahendra (ed.). **Nano-antimicrobials: progress and prospects**. Heidelberg: Springer, 2012. 555 p.

COHN, Barbara A.; CIRILLO, Piera M.; TERRY, Mary Beth. DDT and breast cancer: prospective study of induction time and susceptibility windows. **Journal of the National Cancer Institute**, v. 111, n. 8, p. 803-810, 2019.

COLEMAN, Jonathan N. Liquid-phase exfoliation of nanotubes and graphene. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 23, p. 3680-3695, 2009.

CRINI, Grégorio; LICHTFOUSE, Eric. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 145-155, 2019.

DASH, Pranita *et al.* Preparation of graphene oxide by dry planetary ball milling process from natural graphite. **RSC advances**, v. 6, n. 15, p. 12657-12668, 2016.

DAVIES, Kate. Strategies for eliminating and reducing persistent bioaccumulative toxic substances: common approaches, emerging trends, and level of success. **Journal of environmental health**, v. 69, n. 5, p. 9-16, 2006.

DE, Sukanta *et al.* Flexible, transparent, conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized, oxide-free graphene dispersions. **Small**, v. 6, n. 3, p. 458-464, 2010.

DELIYANNI, E. A.; PELEKA, E. N.; MATIS, K. A. Modeling the sorption of metal ions from aqueous solution by iron-based adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2-3, p. 550-558, 2009.

DENG, Yang; ZHAO, Renzun. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, p. 167-176, 2015.

DRESSELHAUS, Mildred S.; DRESSELHAUS, Gene. Intercalation compounds of graphite. **Advances in physics**, v. 51, n. 1, p. 1-186, 2002.

DROUT, Riki J. *et al.* Zirconium metal-organic frameworks for organic pollutant adsorption. **Trends in Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 304-317, 2019.

DU, Tingting *et al.* Effects of ozone and produced hydroxyl radicals on the transformation of graphene oxide in aqueous media. **Environmental Science: Nano**, v. 6, n. 8, p. 2484-2494, 2019.

DWIVEDI, Anil K. Researches in water pollution: A review. **International Research Journal of Natural and Applied Sciences**, v. 4, n. 1, p. 118-142, 2017.

EBELE, Anekwe Jennifer; ABDALLAH, Mohamed Abou-Elwafa; HARRAD, Stuart. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1-16, 2017.

ECONOMOPOULOS, Solon P. *et al.* Exfoliation and chemical modification using microwave irradiation affording highly functionalized graphene. **ACS nano**, v. 4, n. 12, p. 7499-7507, 2010.

EDA, Goki; FANCHINI, Giovanni; CHHOWALLA, Manish. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 5, p. 270-274, 2008.

EL-SAYED, Mostafa A. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. **Accounts of chemical research**, v. 34, n. 4, p. 257-264, 2001.

EZUGBE, Elorm Obotey; RATHILAL, Sudesh. Membrane technologies in wastewater treatment: a review. **Membranes**, v. 10, n. 5, p. 89, 2020.

FALL, C. *et al.* Tertiary treatability of molasses secondary effluents for color and organics: performance and limits of ozonation and adsorption. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 17, n. 8, 2020.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Water use. **AQUASTAT - FAO's Global Information System on Water and Agriculture**. Rome: FAO, 2015. Disponível em: <https://www.fao.org/aquastat/en/overview/methodology/water-use>. Acesso em: 31 out. 2021.

FENG, Siran *et al.* Roles and applications of enzymes for resistant pollutants removal in wastewater treatment. **Bioresource technology**, v. 335, p. 125278, 2021.

FERRARI, Andrea C.; BASKO, Denis M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235-246, 2013.

FLÖRKE, Martina *et al.* Domestic and industrial water uses of the past 60 years as a mirror of socio-economic development: A global simulation study. **Global Environmental Change**, v. 23, n. 1, p. 144-156, 2013.

FRIGON, Dominic *et al.* Long-term analysis of a full-scale activated sludge wastewater treatment system exhibiting seasonal biological foaming. **Water Research**, v. 40, n. 5, p. 990-1008, 2006.

GASSIE, Lucien W.; ENGLEHARDT, James D. Advanced oxidation and disinfection processes for onsite net-zero greywater reuse: A review. **Water research**, v. 125, p. 384-399, 2017.

GENG, Yan; WANG, Shu Jun; KIM, Jang-Kyo. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. **Journal of colloid and interface science**, v. 336, n. 2, p. 592-598, 2009.

GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in environmental research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.

GÓMEZ-NAVARRO, Cristina *et al.* Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. **Nano letters**, v. 7, n. 11, p. 3499-3503, 2007.

GONZÁLEZ, S. Oliva *et al.* Assessment of the water self-purification capacity on a river affected by organic pollution: application of chemometrics in spatial and temporal variations. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 18, p. 10583-10593, 2014.

GOULA, Athanasia M. *et al.* A CFD methodology for the design of sedimentation tanks in potable water treatment: Case study: The influence of a feed flow control baffle. **Chemical engineering journal**, v. 140, n. 1-3, p. 110-121, 2008.

GRANT, J. T.; HAAS, T. W. A study of Ru (0001) and Rh (111) surfaces using LEED and Auger electron spectroscopy. **Surface Science**, v. 21, n. 1, p. 76-85, 1970.

GUARDIA, L. *et al.* High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. **Carbon**, v. 49, n. 5, p. 1653-1662, 2011.

GÜMÜŞ, Dilek; AKBAL, Feryal. A comparative study of ozonation, iron coated zeolite catalyzed ozonation and granular activated carbon catalyzed ozonation of humic acid. **Chemosphere**, v. 174, p. 218-231, 2017.

GUO, Shiwei *et al.* Decoloration of molasses by ultrafiltration and nanofiltration: unraveling the mechanisms of high sucrose retention. **Food and Bioprocess Technology**, v. 12, n. 1, p. 39-53, 2019.

GUO, Wenshan; NGO, Huu-Hao; LI, Jianxin. A mini-review on membrane fouling. **Bioresource technology**, v. 122, p. 27-34, 2012.

HAMILTON, Christopher E. *et al.* High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene. **Nano letters**, v. 9, n. 10, p. 3460-3462, 2009.

HARIPRIYAN, U. *et al.* Bioremediation of organic pollutants: A mini review on current and critical strategies for wastewater treatment. **Archives of Microbiology**, v. 204, n. 5, p. 286, 2022.

HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. **Journal of hazardous materials**, v. 169, n. 1-3, p. 1-15, 2009.

HARRIS, M.; REZA, J. N. **Global report for research on infectious diseases of poverty**. Geneva: World Health Organization, 2012. 184 p.

HASAN, T. *et al.* Solution-phase exfoliation of graphite for ultrafast photonics. **PhysicaStatus Solidi B**, v. 247, n. 11-12, p. 2953-2957, 2010.

HASHIM, M. A *et al.* Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 10, p. 2355-2388, 2011.

HE, Zeming *et al.* Ceramic-based membranes for water and wastewater treatment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 578, p. 123513, 2019.

HENDRIKS, A. J. How to deal with 100,000+ substances, sites, and species: overarching principles in environmental risk assessment. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 8, p. 3546-3547, 2013.

HERNANDEZ, Yenny *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 9, p. 563-568, 2008.

HILL, Caleb M.; ZHU, Yan; PAN, Shanlin. Fluorescence and electroluminescence quenching evidence of interfacial charge transfer in poly (3-hexylthiophene): graphene oxide bulk heterojunction photovoltaic devices. **ACS Nano**, v. 5, n. 2, p. 942-951, 2011.

HOARAU, Julien *et al.* Sugarcane vinasse processing: Toward a status shift from waste to valuable resource. A review. **Journal of water process engineering**, v. 24, p. 11-25, 2018.

HOLLMAN, Jordan *et al.* Pilot-Scale Treatment of Neutral Pharmaceuticals in Municipal Wastewater Using Reverse Osmosis and Ozonation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 146, n. 11, p. 04020121, 2020.

HORIUCHI, Shigeo *et al.* Single graphene sheet detected in a carbon nanofilm. **Applied physics letters**, v. 84, n. 13, p. 2403-2405, 2004.

HOWELL, Nathan L.; RIFAI, Hanadi S. PCDD/F and PCB water column partitioning examination using natural organic matter and black carbon partition coefficient models. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 7, p. 6322-6333, 2016.

HU, Chun *et al.* Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, n. 1, p. 47-55, 2003.

HUANG, Huanfang *et al.* Rapid transport of organochlorine pesticides (OCPs) in multimedia environment from karst area. **Science of The Total Environment**, v. 775, p. 145698, 2021.

ISMAIL, Muhammad *et al.* Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation. **Current pharmaceutical design**, v. 25, n. 34, p. 3645-3663, 2019.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**. 3<sup>rd</sup> ed. Burlington, MA: Academic Press, 2010.

JAFARI, Seid Mahdi; HE, Yinghe; BHANDARI, Bhesh. Production of sub-micron emulsions by ultrasound and microfluidization techniques. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 4, p. 478-488, 2007.

JANKNECHT, Peter *et al.* Ozone–water contacting by ceramic membranes. **Separation and purification technology**, v. 25, n. 1-3, p. 341-346, 2001.

JIN, Pengkang *et al.* Selective binding behavior of humic acid removal by aluminum coagulation. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 290-298, 2018.

JIN, Zhong *et al.* Mechanically assisted exfoliation and functionalization of thermally converted graphene sheets. **Chemistry of materials**, v. 21, n. 14, p. 3045-3047, 2009.

JUNG, Jong-Tae; LEE, Won-Hee; KIM, Jong-Oh. Photodegradation and permeability of conventional photocatalytic reactor and two different submerged membrane photocatalytic reactors for the removal of humic acid in water. **Desal. and Water Treat.**, v. 57, n.55, p. 26765-26772, 2016.

KARAGIANNIDIS, Panagiotis G. *et al.* Microfluidization of graphite and formulation of graphene-based conductive inks. **ACS nano**, v. 11, n. 3, p. 2742-2755, 2017.

KARAOUZAS, Ioannis *et al.* Heavy metal contamination status in Greek surface waters: A review with application and evaluation of pollution indices. **Chemosphere**, v. 263, p. 128192, 2021.

KAUSHIK, A. *et al.* Fractionation of sugarcane molasses distillery wastewater and evaluation of antioxidant and antimicrobial characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 118, p. 73-80, 2018.

- KEERTHANAN, S. *et al.* Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in the environment: Plant uptake, translocation, bioaccumulation, and human health risks. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 12, p. 1221-1258, 2021.
- KEFENI, Kebede K.; MAMBA, Bhekie B.; MSAGATI, Titus AM. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 399-422, 2017.
- KHALIFA, M.; BIDAISEE, S. The importance of clean water. **Sch J Appl Sci Res**, v. 1, n. 7, p. 17-20, 2018.
- KHAN, Nadeem A. *et al.* Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants-A critical review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 122, p. 115744, 2020.
- KHAN, Umar *et al.* High-concentration solvent exfoliation of graphene. **small**, v. 6, n. 7, p. 864-871, 2010.
- KHAN, Umar *et al.* Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration. **Langmuir**, v. 27, n. 15, p. 9077-9082, 2011.
- KIM, W. J.; LEE, T. J.; HAN, S. H. Multi-layer graphene/copper composites: Preparation using high-ratio differential speed rolling, microstructure and mechanical properties. **Carbon**, v. 69, p. 55-65, 2014.
- KLUGE, Johannes; MUHRER, Gerhard; MAZZOTTI, Marco. High pressure homogenization of pharmaceutical solids. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 380-388, 2012.
- KORMANN, Claudius; BAHNEMANN, Detlef W.; HOFFMANN, Michael R. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions. **Environmental science & technology**, v. 25, n. 3, p. 494-500, 1991.
- KORNIŁŁOWICZ-KOWALSKA, Teresa; RYBCZYŃSKA-TKACZYK, Kamila. Decolorization and biodegradation of melanoidin contained in beet molasses by an anamorphic strain of *Bjerkandera adusta* CCBAS930 and its mutants. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 37, n. 1, p. 1-16, 2021.
- KOTSIPOULOU, Nikoletta G.; LIAKOS, Theodoros I.; LAZARIDIS, Nikolaos K. Melanoidin chromophores and betaine osmoprotectant separation from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 496-502, 2016.
- KRASNER, Stuart W. *et al.* Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: a review. **Water research**, v. 47, n. 13, p. 4433-4450, 2013.
- KUMAR, Sandeep *et al.* Nanotechnology-based water treatment strategies. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 14, n. 2, p. 1838-1858, 2014.

KURWADKAR, Sudarshan; KANEL, Sushil R.; NAKARMI, Amita. Groundwater pollution: Occurrence, detection, and remediation of organic and inorganic pollutants. **Water Environment Research**, v. 92, n. 10, p. 1659-1668, 2020.

LAMSAL, Rupa; WALSH, Margaret; GAGNON, Graham. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. **Water research**, v. 45, n. 10, p. 3263-3269, 2011.

LAND, T. A. *et al.* STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt (111) by hydrocarbon decomposition. **Surface science**, v. 264, n. 3, p. 261-270, 1992.

LAWAL, Abdulazeez T. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. **Cogent Environmental Science**, v. 3, n. 1, p. 1339841, 2017.

LEE, Ji-Eun *et al.* Catalytic ozonation of humic acids with Fe/MgO. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 4, p. 536-540, 2005.

LI, Chen *et al.* Carbon-based membrane materials and applications in water and wastewater treatment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 2, p. 1457-1475, 2021.

LI, Lianhua *et al.* A reused method for molasses-processed wastewater: Effect on silage quality and anaerobic digestion performance of Pennisetum purpureum. **Bioresource technology**, v. 241, p. 1003-1011, 2017.

LI, Wen *et al.* Rosin-based polymer@silica core-shell adsorbent: Preparation, characterization, and application to melanoidin adsorption. **LWT**, v. 132, p. 109937, 2020.

LI, Wen-Tao *et al.* Characterization of dissolved organic matter in municipal wastewater using fluorescence PARAFAC analysis and chromatography multi-excitation/emission scan: a comparative study. **Environmental science & technology**, v. 48, n. 5, p. 2603-2609, 2014.

LI, Yongbo *et al.* Facile synthesis and properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/polypyrrole core-shell nanoparticles. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 8, p. 1319-1324, 2009.

LIANG, Shuaishuai *et al.* Effects of processing parameters on massive production of graphene by jet cavitation. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 15, n. 4, p. 2686-2694, 2015.

LIANG, Shuaishuai *et al.* One-step green synthesis of graphene nanomesh by fluid-based method. **RSC Advances**, v. 4, n. 31, p. 16127-16131, 2014.

LIANG, Zhen *et al.* Variables affecting melanoidins removal from molasses wastewater by coagulation/flocculation. **Separation and purification technology**, v. 68, n. 3, p. 382-389, 2009.

LIPNICK, Robert L.; MUIR, Derek CG. History of persistent, bioaccumulative, and toxic chemicals. In: LIPNICK *et al.* (ed.) **Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Chemicals I:**

Fate and Exposure. ACS Symposium Series, Vol. 772. Washington, DC: American Chemical Society, 2000.

LIU, Shaobin *et al.* Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. **ACS nano**, v. 5, n. 9, p. 6971-6980, 2011.

LIU, Zheng-Qian *et al.* Effect of ozonation pretreatment on the surface properties and catalytic activity of multi-walled carbon nanotube. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 92, n. 3-4, p. 301-306, 2009.

LOHMANN, Rainer *et al.* Trends of diverse POPs in air and water across the Western Atlantic Ocean: Strong gradients in the ocean but not in the air. **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 14, p. 9498-9507, 2021.

LOTYA, Mustafa *et al.* High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. **ACS nano**, v. 4, n. 6, p. 3155-3162, 2010.

LOTYA, Mustafa *et al.* Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 10, p. 3611-3620, 2009.

LU, Feng; ASTRUC, Didier. Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 408, p. 213180, 2020.

LU, Yao *et al.* Nontargeted identification of chlorinated disinfection byproducts formed from natural organic matter using Orbitrap mass spectrometry and a halogen extraction code. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 126198, 2021.

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

MABUZA, Janet *et al.* Investigating the synergy of integrated anaerobic digestion and photodegradation using hybrid photocatalyst for molasses wastewater treatment. **Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration**, v. 2, n. 1, p. 1-10, 2017.

MACHADO, Polyane Ribeiro *et al.* Synergistic bromothymol blue dye degradation with hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide (HC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). **Revista Ambiente & Água**, v. 15, 2020.

MACHUNO, Luis Gustavo Baptista *et al.* Multilayer graphene films obtained by dip coating technique. **Materials Research**, v. 18, p. 775-780, 2015.

MADHAV, Sugosh *et al.* Water pollutants: sources and impact on the environment and human health. In: **Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material**. Singapore: Springer, p. 43-62, 2020.

MAHDAVIAN, Ali Reza; MIRRAHIMI, Monir Al-Sadat. Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification. **Chemical engineering journal**, v. 159, n. 1-3, p. 264-271, 2010.

MALIK, Sameena N. *et al.* Ozone pre-treatment of molasses-based biomethanated distillery wastewater for enhanced bio-composting. **Journal of environmental management**, v. 246, p. 42-50, 2019.

MARIMÓN-BOLÍVAR, Wilfredo; GONZÁLEZ, Edgar E. Study of agglomeration and magnetic sedimentation of Glutathione@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in water medium. **DYNA**, v. 85, n. 205, p. 19-26, 2018.

MARTIN, Jake M. *et al.* Impact of the widespread pharmaceutical pollutant fluoxetine on behaviour and sperm traits in a freshwater fish. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 1771-1778, 2019.

MARTYNIUK, Christopher J.; MEHINTO, Alvine C.; DENSLOW, Nancy D. Organochlorine pesticides: agrochemicals with potent endocrine-disrupting properties in fish. **Molecular and cellular endocrinology**, v. 507, p. 110764, 2020.

MATEUS, M. V. *et al.* Study of the catalytic activity of multilayer graphene (MLG), molybdenum oxide (MoO<sub>2</sub>), and manganese ferrite (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) on the melanoidin removal by ozonation process, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 1, p. 55-66, 2022.

MATTHIES, Michael *et al.* The origin and evolution of assessment criteria for persistent, bioaccumulative and toxic (PBT) chemicals and persistent organic pollutants (POPs). **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 18, n. 9, p. 1114-1128, 2016.

MAUTER, Meagan S. *et al.* The role of nanotechnology in tackling global water challenges. **Nature Sustainability**, v. 1, n. 4, p. 166-175, 2018.

MBAMBA, Christian Kazadi *et al.* A systematic study of multiple minerals precipitation modelling in wastewater treatment. **Water Research**, v. 85, p. 359-370, 2015.

MCCLURE, J. W. Diamagnetism of graphite. **Physical Review**, v. 104, n. 3, p. 666, 1956.

MIKLOS, David B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment-A critical review. **Water research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MIZUSHIMA, Sanchi; FUJIBAYASHI, Yoshiko; SHIIKI, Kazuo. Electric Resistivity and Hall Coefficient of Very Thin Graphite Crystals. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 30, n. 1, p. 299-299, 1971.

MNASRI-GHNIMI, S.; FRINI-SRASRA, N. Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays. **Applied Clay Science**, v. 179, p. 105151, 2019.

MOHAN, Dinesh *et al.* Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. **Bioresource technology**, v. 160, p. 191-202, 2014.

MOHSIN, Ghassan Faisal *et al.* Melanoidin formed from fructosylalanine contains more alanine than melanoidin formed from d-glucose with L-alanine. **Food chemistry**, v. 305, p. 125459, 2020.

MOMENI, Meysam Mohammad *et al.* Using chitosan/CHPATC as coagulant to remove color and turbidity of industrial wastewater: optimization through RSM design. **Journal of environmental management**, v. 211, p. 347-355, 2018.

MOUSSAVI, Gholamreza; ALAHABADI, Ahmad; YAGHMAEIAN, Kamyar. Investigating the potential of carbon activated with NH<sub>4</sub>Cl for catalyzing the degradation and mineralization of antibiotics in ozonation process. **Chem. Engineering Research and Design**, v. 97, p. 91-99, 2015.

NACKEN, T. J. *et al.* Delamination of graphite in a high pressure homogenizer. **RSC Advances**, v. 5, n. 71, p. 57328-57338, 2015.

NAKATSUKA, Noriaki *et al.* Integrating wastewater treatment and incineration plants for energy-efficient urban biomass utilization: A life cycle analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 243, p. 118448, 2020.

NARAYAN, Rekha; KIM, Sang Ouk. Surfactant mediated liquid phase exfoliation of graphene. **Nano Convergence**, v. 2, n. 1, p. 1-19, 2015.

NARSIMHAN, Ganesan; GOEL, Parul. Drop coalescence during emulsion formation in a high-pressure homogenizer for tetradecane-in-water emulsion stabilized by sodium dodecyl sulfate. **Journal of colloid and interface science**, v. 238, n. 2, p. 420-432, 2001.

NASROLLAHZADEH, Mahmoud *et al.* Carbon-based sustainable nanomaterials for water treatment: State-of-art and future perspectives. **Chemosphere**, v. 263, p. 128005, 2021.

NASROLLAHZADEH, Mahmoud *et al.* Green-synthesized nanocatalysts and nanomaterials for water treatment: Current challenges and future perspectives. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, p. 123401, 2021.

NATIVIDADE, Pablo Sampaio Gomes *et al.* Experimental analysis applied to an evacuated tube solar collector equipped with parabolic concentrator using multilayer graphene-based nanofluids. **Renewable Energy**, v. 138, p. 152-160, 2019.

NAWROCKI, Jacek. Catalytic ozonation in water: controversies and questions. Discussion paper. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142, p. 465-471, 2013.

NAWROCKI, Jacek; KASPRZYK-HORDERN, Barbara. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 27-42, 2010.

NGUYEN, Danny MT; BARTLEY, John P.; DOHERTY, William OS. Combined Fenton oxidation and chemical coagulation for the treatment of melanoidin/phenolic acid mixtures and sugar juice. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 6, p. 1385-1393, 2017.

NOVOSELOV, Kostya S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

NOVOSELOV, Kostya S. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. **Reviews of modern physics**, v. 83, n. 3, p. 837, 2011.

NUVOLI, Daniele *et al.* High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 3428-3431, 2011.

O'SULLIVAN, Gwen; MEGSON, David. Brief overview: discovery, regulation, properties, and fate of POPs. In: O'SULLIVAN, Gwen; SANDAU, Court (Ed.). **Environmental forensics for persistent organic pollutants**. Amsterdam: Elsevier, p. 1-20, 2014.

OHTA, Taisuke *et al.* Controlling the electronic structure of bilayer graphene. **Science**, v. 313, n. 5789, p. 951-954, 2006.

OLIVEIRA, Jivago Schumacher de *et al.* Catalytic ozonation of melanoidin in aqueous solution over CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. **Materials Research**, v. 22, 2018.

OLLIS, David F. *et al.* Heterogeneous photoassisted catalysis: conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes. **Journal of catalysis**, v. 88, n. 1, p. 89-96, 1984.

OMAR, Ahmad A. *et al.* Evaluation of *Lactobacillus kefir* and manganese peroxidase-producing bacteria for decolorization of melanoidins and reduction of chemical oxygen demand. **Water and Environment Journal**, v. 35, n. 2, p. 704-714, 2021.

O'MELIA, Charles R. Coagulation and sedimentation in lakes, reservoirs and water treatment plants. **Water science and technology**, v. 37, n. 2, p. 129-135, 1998.

OSKOEI, V. *et al.* Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nano-photocatalysis and adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p. 374-380, 2016.

OTIENO, Benton *et al.* Modeling ozonation pretreatment parameters of distillery wastewater for improved biodegradability. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 54, n. 11, p. 1066-1074, 2019.

OTIENO, Benton; APOLLO, Seth. Energy recovery from biomethanation of vinasse and its potential application in ozonation post-treatment for removal of biorecalcitrant organic compounds. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, p. 101723, 2021.

- OYER, Andrew J. *et al.* Stabilization of graphene sheets by a structured benzene/hexafluorobenzene mixed solvent. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 11, p. 5018-5021, 2012.
- OZBAS, Bulent *et al.* Multifunctional elastomer nanocomposites with functionalized graphene single sheets. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 50, n. 13, p. 910-916, 2012.
- PAN, Bingjun *et al.* Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1-3, p. 19-29, 2009.
- PAREDES, J. I. *et al.* Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10560-10564, 2008.
- PARK, Sungjin *et al.* Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. **Chemistry of materials**, v. 20, n. 21, p. 6592-6594, 2008.
- PARTOENS, Bart; PEETERS, F. M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. **Physical Review B**, v. 74, n. 7, p. 075404, 2006.
- PATON, Keith R. *et al.* Production of few-layer graphene by microfluidization. **Materials Research Express**, v. 4, n. 2, p. 025604, 2017.
- PAVLIDIS, George; KARASALI, Helen; TSIHRINTZIS, Vassilios A. Pesticide and fertilizer pollution reduction in two alley cropping agroforestry cultivating systems. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, n. 5, p. 1-23, 2020.
- PEAKALL, David B. p, p'-DDT: Effect on calcium metabolism and concentration of estradiol in the blood. **Science**, v. 168, n. 3931, p. 592-594, 1970.
- PEDERSEN, Anne Juul. Characterization and electrochemical treatment of wood combustion fly ash for the removal of cadmium. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n. 4, p. 447-458, 2003.
- PEÑA, Miguel *et al.* Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. **Chemosphere**, v. 51, n. 9, p. 893-900, 2003.
- PEREIRA, André *et al.* Selected pharmaceuticals in different aquatic compartments: Part I—Source, fate and occurrence. **Molecules**, v. 25, n. 5, p. 1026, 2020.
- PEREIRA, Jian FS *et al.* Improved electrochemical performance of pyrolytic graphite paper: Electrochemical versus reactive cold-plasma activation. **Electrochemistry Communications**, v. 105, p. 106497, 2019.
- POBLETE, Rodrigo *et al.* Ultrasound and heterogeneous photocatalysis for the treatment of vinasse from pisco production. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 61, p. 104825, 2020.

- POTAPOWICZ, Joanna *et al.* Occurrences, sources, and transport of organochlorine pesticides in the aquatic environment of Antarctica. **Science of the Total Environment**, v. 735, p. 139475, 2020.
- PRADEEP, T. *et al.* Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review. **Thin solid films**, v. 517, n. 24, p. 6441-6478, 2009.
- PRICE, Richard J. *et al.* A novel 'bottom-up' synthesis of few-and multi-layer graphene platelets with partial oxidation via cavitation. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 56, p. 466-473, 2019.
- QIAN, Jiajia *et al.* Graphene quantum dots-assisted exfoliation of graphitic carbon nitride to prepare metal-free zero-dimensional/two-dimensional composite photocatalysts. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 17, p. 12103-12114, 2018.
- RAFIGH, Sayyid Mahdi; RAHIMPOUR SOLEYMANI, Atrin. Melanoidin removal from molasses wastewater using graphene oxide nanosheets. **Separation Science and Technology**, v. 55, n. 13, p. 2281-2293, 2020.
- RAHMAN, Mohammed M.; AWUAL, Md Rabiul; ASIRI, Abdullah M. Preparation and evaluation of composite hybrid nanomaterials for rare-earth elements separation and recovery. **Separation and Purification Technology**, v. 253, p. 117515, 2020.
- RAJASULOCHANA, Perepi; 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, 2016.
- RAJI, Mahdiah *et al.* Nano zero-valent iron on activated carbon cloth support as Fenton-like catalyst for efficient color and COD removal from melanoidin wastewater. **Chemosphere**, v. 263, p. 127945, 2021.
- RANGAPPA, Dinesh *et al.* Rapid and direct conversion of graphite crystals into high-yielding, good-quality graphene by supercritical fluid exfoliation. **Chemistry—A European Journal**, v. 16, n. 22, p. 6488-6494, 2010.
- RAO, MARIA ANTONIETTA *et al.* Enzymes as useful tools for environmental purposes. **Chemosphere**, v. 107, p. 145-162, 2014.
- REINA, Alfonso *et al.* Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. **Nano letters**, v. 9, n. 1, p. 30-35, 2009.
- REN, Guangmin *et al.* Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review. **Nanomaterials**, v. 11, n. 7, p. 1804, 2021.
- RICHARDSON, Susan D.; KIMURA, Susana Y. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical chemistry**, v. 88, n. 1, p. 546-582, 2016.

RIPPER, Beatriz; KAISER, Carlos R.; PERRONE, Daniel. Use of NMR techniques to investigate the changes on the chemical composition of coffee melanoidins. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 87, p. 103399, 2020.

RIZVI, Subhi; GOSWAMI, Lalit; GUPTA, Sanjiv Kumar. A holistic approach for melanoidin removal via Fe-impregnated activated carbon prepared from *Mangifera indica* leaves biomass. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, p. 100591, 2020.

ROMERO, P. *et al.* Sludge reduction through ozonation: effects of different specific dosages and operative management aspects in a full-scale study. **Journal of Environmental Engineering**, v. 141, n. 12, p. 04015043, 2015.

ROSARIO-ORTIZ, Fernando; SNYDER, Shane; SUFFET, Mel. Characterization of dissolved organic matter in drinking water sources impacted by multiple tributaries. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4115-4128, 2007.

RUOFF, Rod. Calling all chemists. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 1, p. 10-11, 2008.

SACHS, Susanne; BERNHARD, Gert. Influence of humic acids on the actinide migration in the environment: suitable humic acid model substances and their application in studies with uranium—a review. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 290, n. 1, p. 17-29, 2011.

SAEED, Muhammad Usama *et al.* Microbial bioremediation strategies with wastewater treatment potentialities—A review. **Science of the total environment**, v. 818, p. 151754, 2022.

SAHAR, E. *et al.* Comparison of two treatments for the removal of selected organic micropollutants and bulk organic matter: conventional activated sludge followed by ultrafiltration versus membrane bioreactor. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 4, p. 733-740, 2011.

SAMADDAR, Pallabi *et al.* Progress in graphene-based materials as superior media for sensing, sorption, and separation of gaseous pollutants. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 368, p. 93-114, 2018.

SANTHOSH, Chella *et al.* Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1116-1137, 2016.

SATORI, Hirotaka; KAWASE, Yoshinori. Decolorization of dark brown colored coffee effluent using zinc oxide particles: the role of dissolved oxygen in degradation of colored compounds. **Journal of environmental management**, v. 139, p. 172-179, 2014.

SEREDYŃSKA-SOBECKA, Bożena; TOMASZEWSKA, Maria; MORAWSKI, Antoni W. Removal of humic acids by the ozonation–biofiltration process. **Desalination**, v. 198, n. 1-3, p. 265-273, 2006.

- SETAREH, Parastoo *et al.* Coupling effect of ozone/ultrasound with coagulation for improving NOM and turbidity removal from surface water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101340, 2020.
- SHANG, Tianyu *et al.* Production of graphene nanosheets by supercritical CO<sub>2</sub> process coupled with micro-jet exfoliation. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 25, n. 12, p. 691-698, 2017.
- SHEN, Jianfeng *et al.* Highly efficient degradation of dyes by reduced graphene oxide–ZnCdS supramolecular photocatalyst under visible light. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 761-767, 2015.
- SHEN, Zhigang *et al.* Preparation of graphene by jet cavitation. **Nanotechnology**, v. 22, n. 36, p. 365306, 2011.
- SILVA, G. A. *et al.* Utilization of a new approach for the potassium concentration of sugarcane vinasse by reverse osmosis: case study. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 10, p. 6441-6446, 2019.
- SINGH, Jyoti *et al.* Water pollutants: Origin and status. In: **Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material**. Singapore: Springer, p. 5-20, 2020.
- SINGH, N. *et al.* Concentrating molasses distillery wastewater using biomimetic forward osmosis (FO) membranes. **Water research**, v. 130, p. 271-280, 2018.
- SIRIANUNTAPIBOON, Suntud; ZOHSALAM, Prapa; OHMOMO, Sadahiro. Decolorization of molasses wastewater by *Citeromyces* sp. WR-43-6. **Process biochemistry**, v. 39, n. 8, p. 917-924, 2004.
- SLONCZEWSKI, J. C.; WEISS, P. R. Band structure of graphite. **Physical Review**, v. 109, n. 2, p. 272, 1958.
- SMITH, Daniel. Worldwide trends in DDT levels in human breast milk. **International Journal of Epidemiology**, v. 28, n. 2, p. 179-188, 1999.
- SMITH, Ronan J.; LOTYA, Mustafa; COLEMAN, Jonathan N. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants. **New Journal of Physics**, v. 12, n. 12, p. 125008, 2010.
- SNYDER, Shane A. Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water. **Ozone: Science and Engineering**, v. 30, n. 1, p. 65-69, 2008.
- SONG, Xiao-Xu *et al.* Facile and rapid preparation of ZnO nanomaterials with different morphologies and superficial structures for enhanced ethanol-sensing performances. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 29, n. 1, p. 33-40, 2019.

SONUNE, Amit; GHATE, Rupali. Developments in wastewater treatment methods. **Desalination**, v. 167, p. 55-63, 2004.

SOUSA, João CG *et al.* A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journalofhazardousmaterials**, v. 344, p. 146-162, 2018.

SPINOZA, B. **Tratado da Correção do Intelecto**. Breve Tratado e outros escritos. Tradução de J. Guinsburg e Newton Cunha. São Paulo: Perspectiva, 2014.

STANKOVICH, Sasha *et al.* Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3342-3347, 2006.

STANKOVICH, Sasha *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.

STEINSBERGER, Thomas *et al.* Hypolimnetic oxygen depletion rates in deep lakes: Effects of trophic state and organic matter accumulation. **Limnology and Oceanography**, v. 65, n. 12, p. 3128-3138, 2020.

STRATHMANN, Heiner. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. **Desalination**, v. 264, n. 3, p. 268-288, 2010.

STRATHMANN, Heiner. Ion-exchange membrane processes in water treatment. **Sustainability Science and Engineering**, v. 2, p. 141-199, 2010.

SUN, Hongmei; CAO, Linyuan; LU, Lehui. Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: one step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants. **Nano Research**, v. 4, n. 6, p. 550-562, 2011.

SUN, Jing *et al.* Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. **Water research**, v. 152, p. 21-37, 2019.

SUN, Zhenyu *et al.* High-yield exfoliation of graphite in acrylate polymers: A stable few-layer graphene nanofluid with enhanced thermal conductivity. **Carbon**, v. 64, p. 288-294, 2013.

SUSLICK, Kenneth S. *et al.* Alkane sonochemistry. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 13, p. 2299-2301, 1983.

TADROS, T. (Ed.). **Colloid Stability: The Role of Surface Forces**, Part I. Colloids and Interface Science Series, Vol. 1. Weinheim: Wiley, p. 448, 2006.

TAKASHINA, Thiago A. *et al.* Application of response surface methodology for coffee effluent treatment by ozone and combined ozone/UV. **Ozone: Science & Engineering**, v. 40, n. 4, p. 293-304, 2018.

- TALAEKHOZANI, Amirreza; REZANIA, Shahabaldin. Application of photosynthetic bacteria for removal of heavy metals, macro-pollutants and dye from wastewater: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, p. 312-321, 2017.
- TANG, Shujuan *et al.* Role of dissolved organic matters (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. **Journal of hazardous materials**, v. 178, n. 1-3, p. 377-384, 2010.
- TAO, Haihua *et al.* The morphology of graphene sheets treated in an ozone generator. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 37, p. 18257-18260, 2011.
- TEH, Chee Yang *et al.* Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 4363-4389, 2016.
- TEODOSIU, Carmen *et al.* Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: a review on processes and environmental performances assessment. **Journal of cleaner production**, v. 197, p. 1210-1221, 2018.
- THAKUR, Kirti; KANDASUBRAMANIAN, Balasubramanian. Graphene and graphene oxide-based composites for removal of organic pollutants: a review. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 64, n. 3, p. 833-867, 2019.
- THANAPIMMETHA, Anusith *et al.* Decolorization of molasses-based distillery wastewater by means of pulse electro-Fenton process. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 3, p. 2305-2312, 2017.
- THERON, Jacques; WALKER, Joseph Adrian; CLOETE, Thomas Eugene. Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities. **Critical reviews in microbiology**, v. 34, n. 1, p. 43-69, 2008.
- TIAN, Bingren *et al.* Cyclodextrin-based adsorbents for the removal of pollutants from wastewater: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 1317-1340, 2021.
- TOOMSAN, Wittawat *et al.* Potential Degradation and Kinetics of Melanoidin by Using Laccase from White Rot Fungus. **Applied Environmental Research**, v. 42, n. 3, p. 1-10, 2020.
- TRIPATHY, Binay Kumar; JOHNSON, Inigo; KUMAR, Mathava. Melanoidin removal in multi-oxidant supplemented microwave system: Optimization of operating conditions using response surface methodology and cost estimation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 101008, 2020.
- TSIAKIRI, E. P. *et al.* Biocatalytic and bioelectrolytic decolorization of simulated melanoidin wastewaters by *Saccharomyces cerevisiae* cells suspended and conjugated on silica and alumina. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104078, 2020.

TSIOPTSIAS, Costas; LIONTA, Gesthimani; SAMARAS, Petros. Microalgae-activated sludge treatment of molasses wastewater in sequencing batch photo-bioreactor. **Environmental technology**, v. 38, n. 9, p. 1120-1126, 2017.

TURKAY, Ozge; INAN, Hatice; DIMOGLO, Anatoli. Experimental and theoretical study on catalytic ozonation of humic acid by ZnO catalyst. **Separation Science and Technology**, v. 52, n. 4, p. 778-786, 2017.

UDDIN, Kutub *et al.* Specific heat capacities of carbon-based adsorbents for adsorption heat pump application. **Applied Thermal Engineering**, v. 129, p. 117-126, 2018.

UNITED NATIONS. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development. (United Nations) General Assembly, A/RES/70/1. New York, NY: United Nations, 2015. Disponível em: [https://www.un.org/ga/search/view\\_doc.asp?symbol=A/RES/70/1&Lang=E](https://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/70/1&Lang=E). Acesso em: 31 out. 2021.

UYGUNER, Ceyda Senem; BEKBOLET, Miray. A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins. **Desalination**, v. 176, n. 1-3, p. 167-176, 2005.

VADUKUMPULLY, Sajini; PAUL, Jinu; VALIYAVEETIL, Suresh. Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes. **Carbon**, v. 47, n. 14, p. 3288-3294, 2009.

VALERO, Fernando; BARCELÓ, Angel; ARBÓS, Ramón. Electrodialysis technology: theory and applications. *Desalination, trends and technologies*, v. 28, p. 3-20, 2011.

VAN BOMMEL, A. J.; CROMBEEN, J. E.; VAN TOOREN, A. LEED and Auger electron observations of the SiC (0001) surface. **Surface Science**, v. 48, n. 2, p. 463-472, 1975.

VIVEKANANDAM, Swabna *et al.* Ingenious bioorganic adsorbents for the removal of distillery based pigment-melanoidin: preparation and adsorption mechanism. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 56, n. 1, p. 52-62, 2019.

VON GUNTEN, Urs. Oxidation processes in water treatment: are we on track?. **Environmental science & technology**, v. 52, n. 9, p. 5062-5075, 2018.

WAJID, Ahmed S. *et al.* Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production. **Carbon**, v. 50, n. 2, p. 526-534, 2012.

WALLACE, Philip Richard. The band theory of graphite. **Physical review**, v. 71, n. 9, p. 622, 1947.

WANG, Jianlong; CHEN, Hai. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: recent advances and perspective. **Science of the Total Environment**, v. 704, p. 135249, 2020.

WANG, Jin Nan *et al.* Study on the influence of humic acid of different molecular weight on basic ion exchange resin's adsorption capacity. **Chinese Chemical Letters**, v.20, n.12, p.1478-1482, 2009.

WANG, Xiqing *et al.* Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids. **Chemical Communications**, v. 46, n. 25, p. 4487-4489, 2010.

WANG, Xuejiang *et al.* Adsorption–photodegradation of humic acid in water by using ZnO coupled TiO<sub>2</sub>/bamboo charcoal under visible light irradiation. **Journal of hazardous materials**, v. 262, p. 16-24, 2013.

WANG, Yuxian *et al.* Efficient catalytic ozonation over reduced graphene oxide for p-hydroxybenzoic acid (PHBA) destruction: active site and mechanism. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 15, p. 9710-9720, 2016.

WANG, Yu-Zhou *et al.* Liquid phase exfoliation of graphite into few-layer graphene by sonication and microfluidization. **Materials Express**, v. 7, n. 6, p. 491-499, 2017.

WEI, Kajia *et al.* Ni-induced C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-framework (NiCAF) supported core–multishell catalysts for efficient catalytic ozonation: a structure-to-performance study. **Environmental science & technology**, v. 53, n. 12, p. 6917-6926, 2019.

WONGCHAREE, Surachai; ARAVINTHAN, Vasantha. Application of mesoporous magnetic nanosorbent developed from macadamia nut shell residues for the removal of recalcitrant melanoidin and its fractions. **Separation Science and Technology**, v. 55, n. 9, p. 1636-1649, 2020.

WORCH, Eckhard. **Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Editora: DeGruyter, v. 1, 332 p., 2012. *E-book*. eISBN: 9783110240238. DOI: <https://doi.org/10.1515/9783110240238>. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110240238/html>. Acesso em: 05 jul. 2023.

WU, Chung-Hsin; KUO, Chao-Yin; CHANG, Chung-Liang. Homogeneous catalytic ozonation of CI Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor. **Journal of hazardous materials**, v. 154, n. 1-3, p. 748-755, 2008.

WU, Qian-Yuan *et al.* Characterizing the molecular weight distribution of dissolved organic matter by measuring the contents of electron-donating moieties, UV absorbance, and fluorescence intensity. **Environment international**, v. 137, p. 105570, 2020.

XING, Linlin *et al.* Activated carbon enhanced ozonation of oxalate attributed to HO oxidation in bulk solution and surface oxidation: effect of activated carbon dosage and pH. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 10, p. 2095-2105, 2014.

XU, Hangxun; ZEIGER, Brad W.; SUSLICK, Kenneth S. Sonochemical synthesis of nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 7, p. 2555-2567, 2013.

XU, Tongwen; HUANG, Chuanhui. Electrodialysis-based separation technologies: a critical review. **AIChE journal**, v. 54, n. 12, p. 3147-3159, 2008.

XU, Yanyan *et al.* Liquid-Phase exfoliation of graphene: An overview on exfoliation media, techniques, and challenges. **Nanomaterials**, v. 8, n. 11, p. 942, 2018.

YANG, Feng *et al.* The role of ozone in the ozonation process of graphene oxide: oxidation or decomposition?. **RSC Advances**, v. 4, n. 102, p. 58325-58328, 2014.

YAQOOB, Asim Ali *et al.* Role of nanomaterials in the treatment of wastewater: A review. **Water**, v. 12, n. 2, p. 495, 2020.

YI, Min *et al.* Morphology and structure of mono- and few-layer graphene produced by jet cavitation. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 12, p. 123112, 2011.

YI, Min; SHEN, Zhigang. Fluid dynamics: an emerging route for the scalable production of graphene in the last five years. **RSC Advances**, v. 6, n. 76, p. 72525-72536, 2016.

YONG, Ee Ling; LIN, Yi-Pin. Effects of pH value and temperature on the initiation, promotion, inhibition and direct reaction rate constants of natural organic matter in ozonation. **RSC Advances**, v. 6, n. 22, p. 18587-18595, 2016.

YU, Hak Ki *et al.* Chemical vapor deposition of graphene on a “peeled-off” epitaxial Cu (111) foil: A simple approach to improved properties. **ACS nano**, v. 8, n. 8, p. 8636-8643, 2014.

YU, Qingkaiv *et al.* Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 11, p. 113103, 2008.

YU, Ying *et al.* Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, n. 1-2, p. 1-11, 2005.

YUAN, Yuting *et al.* Mechanistic insights into the catalytic ozonation process using iron oxide-impregnated activated carbon. **Water research**, v. 177, p. 115785, 2020.

YUSOF, Mohammad Amirul Mohd; SEMAN, Mazrul Nizam Abu; HILAL, Nidal. Development of polyamide forward osmosis membrane for humic acid removal. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 60, p. 29113-29117, 2016.

ZHANG, Kun *et al.* Production of few-layer graphene via enhanced high-pressure shear exfoliation in liquid for supercapacitor applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 6, p. 2877-2884, 2018.

ZHANG, Nan *et al.* Constructing ternary CdS–graphene–TiO<sub>2</sub> hybrids on the flatland of graphene oxide with enhanced visible-light photoactivity for selective transformation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 34, p. 18023-18031, 2012.

ZHANG, Y. I.; ZHANG, Luyao; ZHOU, Chongwu. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. **Accounts of chemical research**, v. 46, n. 10, p. 2329-2339, 2013.

ZHANG, Yanlin *et al.* Graphene oxide-supported cobalt phthalocyanine as heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for efficient degradation of norfloxacin antibiotics. **Journal of Environmental Engineering**, v. 144, n. 7, p. 04018052, 2018.

ZHANG, Yue *et al.* A review of different drinking water treatments for natural organic matter removal. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 15, n. 3, p. 442-455, 2015.

ZHANG, Zedong; LI, Delin; ZHANG, Xin. Enzymatic decolorization of melanoidins from molasses wastewater by immobilized keratinase. **Bioresource technology**, v. 280, p. 165-172, 2019.

ZHANG, Zeyi *et al.* Tuning the dual-active sites of ZIF-67 derived porous nanomaterials for boosting oxygen catalysis and rechargeable Zn-air batteries. **Nano Research**, v. 14, n. 7, p. 2353-2362, 2021.

ZHAO, Changwei *et al.* Insight into the influence of humic acid and sodium alginate fractions on membrane fouling in coagulation-ultrafiltration combined system. **Environmental Research**, v. 191, p. 110228, 2020.

ZHAO, Junyu *et al.* Catalytic ozonation treatment of papermaking wastewater by Ag-doped NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Performance and mechanism. **Journal of Environmental Sciences**, v. 97, p. 75-84, 2020.

ZHAO, Xin *et al.* Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. **Chemical engineering journal**, v. 170, n. 2-3, p. 381-394, 2011.

ZHONG, Yu Lin *et al.* Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. **Materials Today**, v. 18, n. 2, p. 73-78, 2015.

ZHOU, Liangzhi *et al.* Surface structure of few layer graphene. **Carbon**, v. 136, p. 255-261, 2018.

ZHU, Lei *et al.* Efficient degradation of sulfadiazine using magnetically recoverable MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/δ-MnO<sub>2</sub> hybrid as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 609, p. 125637, 2021.

ZHU, Yanwu *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.

ZHU, Yanwu *et al.* Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. **Carbon**, v. 48, n. 7, p. 2118-2122, 2010.

ZOU, Zhiyu *et al.* Operando atomic-scale study of graphene CVD growth at steps of polycrystalline nickel. **Carbon**, v. 161, p. 528-534, 2020.