

## **II-014 – AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO REMAZOL PRETO POR PROCESSO DE FOTO-FENTON-LIKE USANDO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COMO FONTES DE ÍONS Fe(III)**

**Maryne Patrícia da Silva<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

**Ziani Santana Bandeira de Souza<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); aluna de Mestrado em Engenharia Química pelo PPGEQUFPE.

**Tiago José Marques Fraga<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); aluno de Doutorado em Engenharia Química pelo PPGEQUFPE.

**Marilda Nascimento Carvalho<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); Doutora em Engenharia Química pelo PPGEQ/UFPE; pós-doutorado em Engenharia Química pelo PPGEQ/UFPE.

**Mauricio Alves da Motta Sobrinho<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco (Unicap); PhD em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine (França); Professor Adjunto da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Recife, PE, Brasil, CEP: 50670-901

### **RESUMO**

A presença de corantes nas indústrias, principalmente no setor têxtil, representa um grande problema ambiental devido a difícil degradação deste tipo de material. Diante disso, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo utilizados como uma alternativa de degradação desse tipo de componente. Os processos de Fenton e foto-Fenton são exemplos de POA que utilizam íons de Fe como catalisador na degradação do peróxido de hidrogênio e produção de radicais hidroxila que irão degradar o composto. Neste contexto, este trabalho avaliou a atividade catalítica de íons de Fe<sup>3+</sup> presentes na superfície do Óxido de Grafeno na degradação do Remazol Preto B. O óxido de grafeno foi sintetizado a partir do método de Hummer modificado e sua funcionalização foi realizada com dietilenotriamina (DETA) e FeCl<sub>3</sub> a fim de obter óxido de grafeno-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-funcionalizado. A caracterização do óxido de grafeno-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi feita através de análises difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. Foi realizado um estudo preliminar onde foi visto que o volume de óxido de grafeno funcionalizado atuava de forma significativa no processo, enquanto que o volume de peróxido de hidrogênio não surtia efeito. Os testes feitos com luz solar também obtiveram resultados inferiores frente aos realizados com luz ultravioleta. Assim, foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central e em duplicata utilizando das variáveis volume de OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pH e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os dados do planejamento fatorial foram tratados no software *Statistica version 10* para gerar o gráfico de Pareto, onde foi visto que a variável mais relevante para o processo foi o volume de OG-funcionalizado utilizado, seguido pelo pH e concentração de peróxido; e gráfico de superfície de resposta. Por último foi realizado a cinética da reação de foto-Fenton-like com as melhores condições de trabalho segundo os resultados do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central. No estudo cinético foi verificado a degradação do Remazol Preto B segue o modelo de pseudo-primeira ordem.

**PALAVRAS-CHAVE:** Foto-Fenton-like, Grafeno, Óxido de grafeno, Processos oxidativos avançados, Remazol Preto B.

## INTRODUÇÃO

Apesar de relatos de esfoliação de óxido de grafite serem retratados desde 1840, quando o cientista alemão Schafhaeutl citou a esfoliação de grafite com ácido sulfúrico e nítrico, o termo “grafeno” só foi usado pela primeira vez em 1987. As pesquisas com grafeno só se tornaram possíveis em 2004, quando os pesquisadores russos Geim e Novolosev conseguiram isolá-lo usando para isso um método que ficou conhecido como “Método da fita adesiva”. Através da incidência de um campo eletromagnético e com o suporte de uma fita adesiva tipo *Scotch*, os autores conseguiram esfoliar nanofolhas de grafeno a partir do grafite com elevado grau de pureza (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Este feito levou os pesquisadores da Universidade de Manchester a ganharem o prêmio Nobel de Física em 2010 (RANDVIIR *et al.*, 2014; DREYER *et al.*, 2010). O grafeno é então definido como uma folha bidimensional de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  arranjados em anéis de seis membros (ERSAN *et al.*, 2017; YUSUF, *et al.*, 2015).

Devido as suas extensas propriedades, o grafeno tornou possível o desenvolvimento de novas tecnologias em diferentes áreas. Assim, pode-se citar a construção de uma membrana de grafeno capaz de separar solvente orgânico da água e removê-la de uma mistura de gases (THE UNIVERSITY OF MANCHESTER, 2018) e a produção de compósitos onde cientistas da Universidade de Manchester combinaram grafeno com tinta e formaram um revestimento único de grafeno capaz de combater o processo de ferrugem em navios e carros (THE UNIVERSITY OF MANCHESTER, 2018). Além disso, outras possíveis aplicações de produtos obtidos a partir de compósitos a base de grafeno são: células solares mais eficientes (WANG *et al.*, 2013), baterias com maior duração (ZHAO *et al.*, 2011), tecnologias medicinais como a detecção de doenças (PUMERA *et al.*, 2010) e o uso do grafeno e seus derivados na remoção de corantes e outros compostos orgânicos através de processos como a reação de Fenton (ARSHAD *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2017).

Os processos de Fenton e foto-Fenton-like são classificados como um processo oxidativos avançado (POA) do tipo homogêneo e heterogêneo, respectivamente. A reação de foto-Fenton é uma reação de oxidação de íons ferroso a férrico para decompor o peróxido de hidrogênio em radicais hidroxilas na presença de luz ultravioleta ou luz solar (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013). Esta geração de radicais livres propicia um ataque às moléculas de corante, promovendo a sua quebra em subprodutos que, a princípio, são caracterizados como de menor potencial tóxico.

A utilização de processos oxidativos avançados, mais precisamente o processo de Fenton e foto-Fenton, no tratamento de efluentes têxteis tem sido amplamente estudada pelo fato da indústria têxtil produzir grandes quantidades de efluentes com elevadas concentrações de matéria orgânica e corante. Além da elevada toxicidade, a presença de corantes pode até ser visível a olho nu, ocasionando o esgotamento do oxigênio dissolvido e uma má penetração da luz solar na água prejudicando a atividade fotossintética das plantas aquáticas (RAMIREZ *et al.*, 2005; KANG *et al.*, 1999; INCE; TEZCANLI, 1999). O tratamento de efluente na indústria têxtil, em geral, está fundamentado em processos físico-químicos de precipitação-coagulação, seguido por tratamento biológico via sistema de lodo ativado, que permite uma remoção de aproximadamente 80% da carga do corante. No entanto, a grande quantidade de corante adsorvida impede qualquer prática de reaproveitamento do lodo (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002). Nesse cenário, o investimento em novas tecnologias de tratamento de efluentes, e mais precisamente de degradação de corantes, pode ajudar a otimizar processos de tratamento já existentes e cessar problemas como o do reaproveitamento do lodo.

Dentre os corantes utilizados na indústria têxtil, merecem destaque aqueles classificados como reativos, em virtude da presença de grupos cromóforos (como o azo, com presença de ligações  $N=N$ ), responsáveis pela cor; auxocromos, que dão a intensidade da cor na fibra; e os grupos fixadores, como o sulfônico ( $SO_3^-$ ). Dentre estes, encontra-se o Remazol Preto B (WANG, *et al.*, 2003; AKSU; AKIN, 2010; VINODGOPAL, *et al.*, 1998).

A escolha do Remazol Preto B se deu pelo fato desse corante ser da classe dos corantes azo-reativos, e serem utilizados em uma variedade de indústrias, desde têxteis até a indústria de papel. Além disso, o Remazol Preto B apresenta em sua estrutura grupamentos complexos e difíceis de degradar, constituindo-se em um elevado potencial poluidor dos recursos hídricos (VINODGOPAL, *et al.*, 1998; ARAUJO, 2008).

## OBJETIVOS

Avaliar a degradação do corante Remazol Preto B através do processo de foto-Fenton-like usando íons  $\text{Fe}^{3+}$  presentes no óxido de grafeno funcionalizado como fotocatalizador.

## METODOLOGIA UTILIZADA

### Síntese do óxido de grafeno (OG)

A síntese do óxido de grafeno (OG) foi realizada seguindo o método de Hummers modificado. Para isso, 1,0 g de grafite foi misturado a 25 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a uma temperatura de 0-6°C e deixado homogeneizar por 10 minutos em baixa agitação (70-100 rpm) em um béquer de 600 mL. Durante esse tempo a temperatura do sistema foi controlada com auxílio de banho de gelo para não ultrapassar os 20°C. Em seguida, foi adicionado, de forma gradativa, 3,0 g de  $\text{KMnO}_4$ . O sistema foi então deixado sob agitação durante 6 horas e, durante esse período, a temperatura foi controlada para não ultrapassar os 40°C. Após as 6 horas de reação foi adicionado ao sistema 46 mL de água destilada no sistema sob agitação e temperatura. Em seguida, interrompeu-se a agitação e aquecimento do sistema e foi adicionado mais água a fim de se completar 200 mL de água adicionada ao sistema. O último passo da síntese foi a adição de 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% ao sistema. O material obtido ao final do processo descrito acima é o óxido de grafite. O óxido de grafite foi então submetido a lavagens, onde foi adicionado 12,5 de HCl (P.A) e 50 mL de água destilada ao sistema. Em seguida, foram realizadas lavagens até que o pH da suspensão de OG atingisse valor em torno de 3,5. Finalmente, o material sofreu uma esfoliação mecânica em banho ultrassônico (Elma, modelo EASY 60H, 600W, 36KHz) por um período de 4 horas. O material obtido ao final das 4 horas foi o óxido de grafeno.

### Amino- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Funcionalização do OG

A funcionalização do óxido de grafeno foi realizada em paralelo ao método solvotérmico de ancoragem de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no plano do grafeno (Ai *et al.*, 2011). Para isso, foi adicionado a 360 mL de óxido de grafeno de concentração igual a 0,0057 g, 3,0 g de acetato de sódio, 0,5 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e, para deixar o meio inerte, adicionou-se também 200 mL de etilenoglicol. Todo material foi colocado na chapa aquecedora e quando a temperatura do meio atingiu 170°C, 33 mL de dietilenotriamina (DETA) foi adicionado e iniciou-se a contagem de tempo até completar as 6 horas de reação. Terminada a reação de funcionalização do óxido de grafeno, foram realizadas sucessivas lavagens do material. Na primeira lavagem foram adicionados 200 mL de etanol a fim de remover os compostos orgânicos polares; em seguida, o material foi homogeneizado e colocado em tubos Falcon que foram depositados na centrífuga (Quimis, modelo Q222T), com velocidade de rotação de 6500 rpm por 7 minutos. Terminada a primeira lavagem, completou-se o volume de 1L adicionando água destilada ao sistema e repetiu-se o procedimento de lavagem. Ao total foram realizadas 6 lavagens.

### Caracterização do OG- $\text{NH}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$

As caracterizações do grafite em pó, do óxido de grafeno e do óxido de grafeno- $\text{NH}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (OGf) foram realizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. Os espectros de FTIR de OG e OGf foram obtidos por um espectrômetro de infravermelho modelo Brucker Tensor 27. As análises de DRX foram realizadas usando um difratômetro de raios-X Rigaku Ultima. As análises de MEV foram realizadas em um equipamento Zeiss, modelo LEO 440, acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS). Finalmente, os espectros Raman para as amostras de grafite, OG e OGf foram obtidos por um espectroscópio confocal Raman/AFM modelo Witec Alpha 300 (as amostras foram irradiadas com um laser vermelho de 633 nm). Uma vez caracterizados os materiais, passou-se a estudar a ação do OGf como catalisador heterogêneo na reação de foto-Fenton-like para a degradação do corante Remazol Preto B.

### Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup>

Para realizar um planejamento fatorial de forma mais sólida e decidir as melhores variáveis e valores das variáveis a serem trabalhadas, foi realizado um teste preliminar onde foram feitos testes em duplicata variando o volume do OGf e do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Assim, a fim de saber sua influência sob a reação de degradação do Remazol Preto

B, decidiu-se trabalhar com volume de 0,5 mL e 1,0 mL de óxido de grafeno e peróxido de hidrogênio. Com isso, foram colocados em placas de Petri 25 mL do Remazol Preto B, com concentração inicial de 100 mg.L<sup>-1</sup>, justamente com um certo volume de óxido de grafeno e peróxido de modo que todas as combinações possíveis fossem realizadas. Além disso, foram realizados testes em sistemas contendo somente o corante e o óxido de grafeno e em sistemas contendo o corante e o peróxido de hidrogênio. Esses testes tinham como objetivo descontar sobre os resultados obtidos, o efeito da adsorção do óxido de grafeno e da degradação do corante pela ação exclusiva do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após preparadas, as amostras eram colocadas no reator sob luz ultravioleta tipo C por 90 minutos e em seguida a concentração final do corante era medido no espectrofotômetro UV-Vis.

Com base nos resultados obtidos no estudo preliminar, foi escolhido realizar o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central e em duplicata usando como variáveis o pH da reação, a concentração de peróxido de hidrogênio e o volume de OGf. Assim, foram trabalhados os seguintes valores de variáveis: dosagem de OGf, 0,0057 g.mL<sup>-1</sup> – V(OGf): 1,0 mL (-); 3,0 mL (+); [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 0,1 M (-); 1,0 M (+); pH da solução de Remazol Preto B: 4,0 (-); 8,0 (+), onde os dados do ponto central foram: V(OGf): 2,0 mL; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 0,55 M; pH 6,0. Então, foram realizados testes com todas as combinações possíveis das variáveis acima e os sistemas foram colocados no reator sob as mesmas condições dos experimentos realizados no estudo preliminar. A matriz de planejamento fatorial é dada de acordo com a Tabela 1.

**Tabela 1: Matriz de planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central**

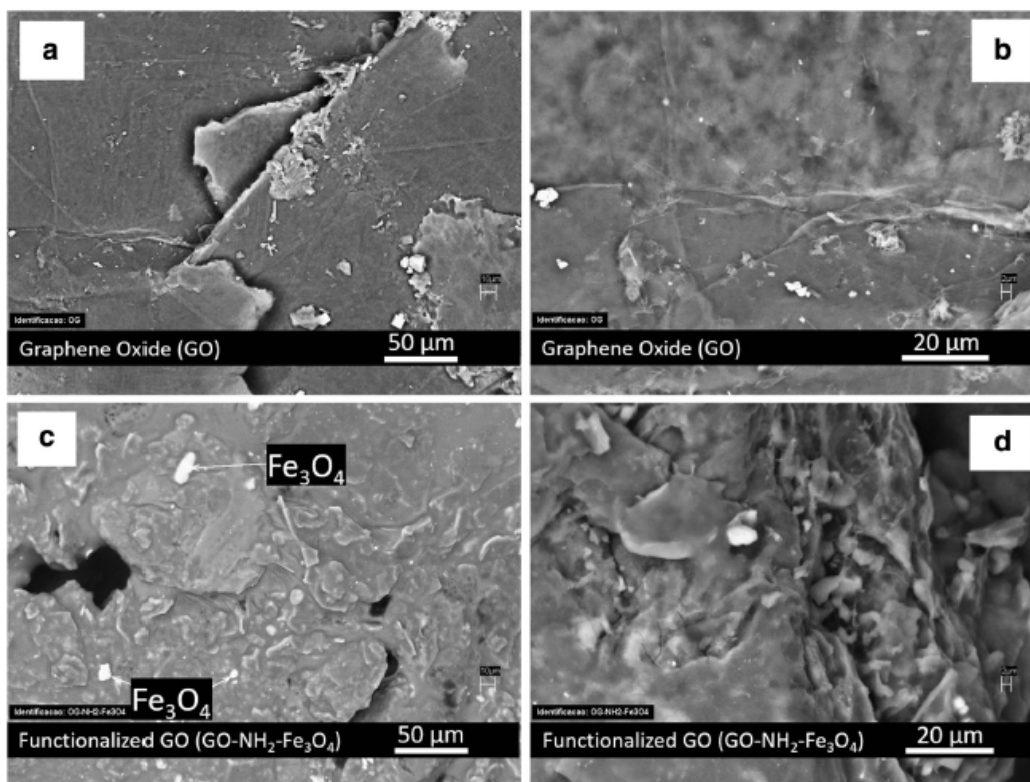
Ensaio	V (OGf)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	pH
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-
9	0	0	0

### Cinética de fotodegradação do Remazol Preto B

A cinética da reação foi realizada usando as melhores condições de trabalho definidas no planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, isto é, os valores mais relevantes das variáveis que mais influenciam no processo. Esses dados foram encontrados colocando os valores obtidos durante o experimento, no *software Statistica version 10*. Assim, as amostras foram colocadas no reator de luz UV e foi medida a concentração final do corante em intervalos de tempo de 5 minutos nos primeiros 15 minutos de reação, em seguida os intervalos de tempo aumentaram para 15 minutos até completar 60 minutos de reação. Após esse tempo, as amostras eram retiradas do reator a cada 1 hora até completar 8 horas de reação. O mesmo experimento foi realizado na ausência do peróxido de hidrogênio e de luz UV, para que se pudesse encontrar o percentual de corante que foi removido por adsorção.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

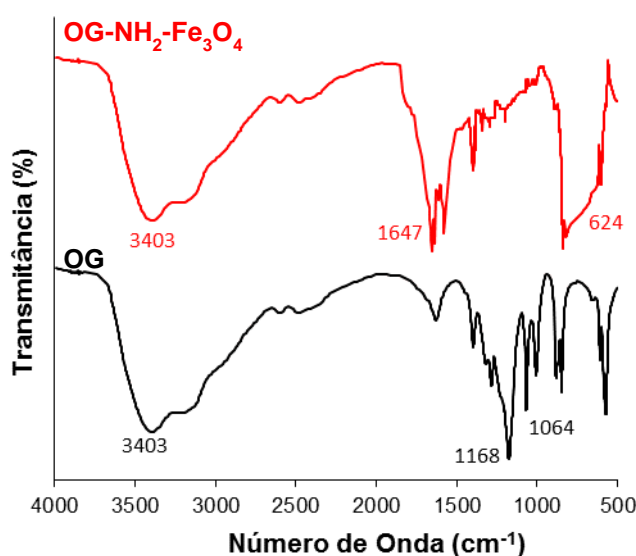
A superfície do OG (Figura 1.a e 1.b) e do OGf (Figura 1.c e 1.d) foram analisadas através da análise de microscopia eletrônica de varredura. Nas imagens é possível observar a sobreposição de algumas camadas e rugas entre elas. É possível ver também que quando comparado com imagens de superfície do OG, a superfície do OGf apresenta uma rugosidade global muito maior. As imagens mostraram a presença de Fe em vários pontos da superfície do OGf mostrando que a funcionalização com magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foi bem sucedida.



**Figura 1: Microscopia MEV para (a) OG 500x, (b) OG 3000x, (c) OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 500x, (d) OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3000x**

Fonte: Fraga *et al.* (2018)

A Figura 2 mostra a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para o óxido de grafeno (OG) e para o OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 2: FTIR para óxido de grafeno (OG) e OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-funcionalizado**

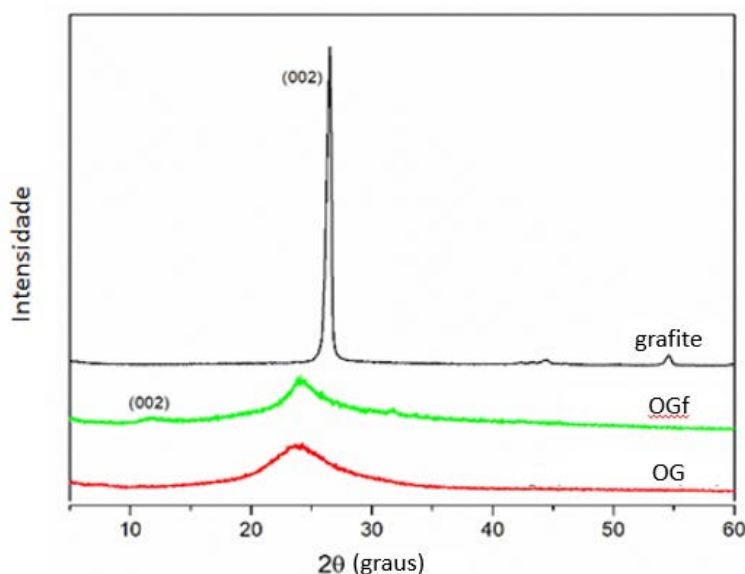
Fonte: Fraga *et al.* (2018)

Analisando os picos dos espectros percebe-se a presença dos picos característicos a 1632,5 cm<sup>-1</sup> que são atribuídos à vibração de estiramento do -C=O e C=C sobre a superfície do OG. A banda encontrada em 1064 cm<sup>-1</sup> é referente as vibrações das ligações C-O presentes em vários grupos contendo oxigênio (Li *et al.*, 2013).



As bandas encontradas em 3427-3250  $\text{cm}^{-1}$  são referentes as vibrações de estiramento dos grupos COOH do óxido de grafeno e OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>-O<sub>4</sub> (ZHANG *et al.*, 2015). As bandas de intensidade média em 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  são referentes as vibrações de estiramento dos grupos amina (-NH). O pico perto de 1400  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado ao grupo C-OH. O pico em 1168  $\text{cm}^{-1}$  presente no espectro do OG pode ser atribuído ao alongamento das ligações C-O-C (ARAUJO *et al.*, 2018). O pico em 1572,5  $\text{cm}^{-1}$  é causado pela vibração de estiramento e de flexão das ligações N-H presentes em decorrência do grupo amino no óxido de grafeno funcionalizado. O pico de 580,0  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a vibração das ligações Fe-O presentes na magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) em decorrência da funcionalização do óxido de grafeno (GUO *et al.*, 2015). O pico em 1658,0  $\text{cm}^{-1}$  é referente a grupos amida produzidos em reações paralelas durante o processo de funcionalização.

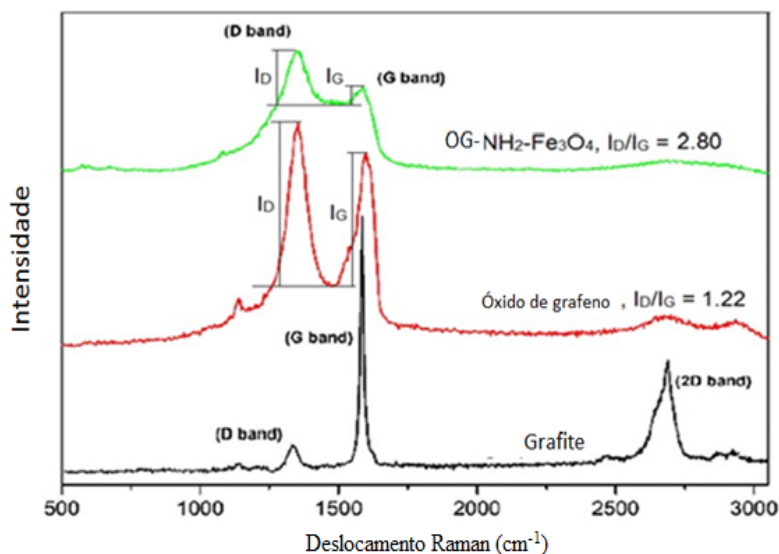
As amostras de grafite em pó, OG e OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram caracterizadas por DRX e os resultados são apresentados na Figura 3.



**Figura 3: DRX para o grafite em pó, OG e OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**  
Fonte: Fraga *et al.* (2018)

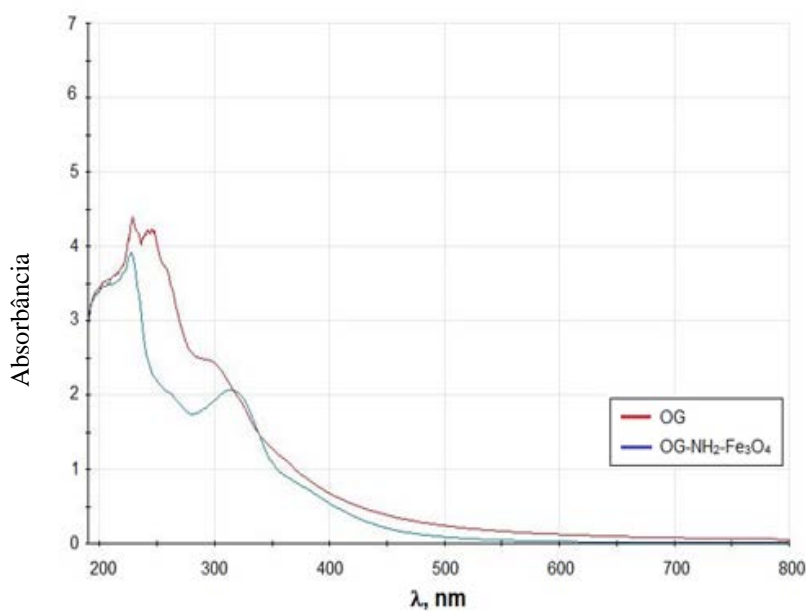
No difratograma de raios-X do grafite, os picos a 26,5° e 54,6°, referentes aos planos basais (002) e (004) do grafeno, respectivamente, foram observados em 44,5°. Todos esses picos são característicos do grafite cristalino tridimensional. O mesmo comportamento é observado para o óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado. Os traços amorfos do pico relacionados ao plano (002) foram deslocados para 25,5° e pode ser atribuída a redução parcial do OG após a funcionalização (WU *et al.*, 2014). O difratograma do óxido de grafeno funcionalizado apresenta também um pequeno pico relacionado ao plano (002), que foi deslocado para 11° e é característico de distâncias interplanares de ~0,8 nm (STEPHAN *et al.*, 1994). Esta distância é maior que a separação das folhas de grafeno (0,34 nm), isso pode ser explicado pela formação de grupos funcionais, como fenólicos, amino, grupos ferríticos e hidroxila entre as nanocamadas de grafite durante sua funcionalização. Segundo Mehl *et al.* (2014), a relação de intensidade entre esses picos está associada ao grau de oxidação da amostra, assim, quanto maior a intensidade do pico em 11° em comparação ao de 25,5°, mais oxidada é a amostra. Assim, pode-se concluir que o OGf está mais oxidado que o OG.

Foram também analisados os espectros de Raman para o grafite em pó, OG e OGf. Os Resultados são apresentados na Figura 4.



**Figura 4: Raman para o grafite em pó, OG e OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**  
Fonte: Fraga *et al.* (2018)

Em todos os espectros é possível observar o conjunto de bandas característico para os materiais carbonáceos que são a banda D ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) e a banda G ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ). A banda G é representada pelo movimento de alongamento das ligações  $\text{sp}^2$  entre os átomos de carbono do plano basal 2D. A banda D representa estruturas desordenadas tais como defeitos, limites de cristais e quebra de simetria. A banda 2D representa a estrutura de empilhamento das folhas de grafeno ao longo do eixo perpendicular (FERRARI *et al.*, 2006). Este pico, no entanto, não é observado na estrutura do OG e do OGf mostrando que estes materiais não possuem folhas empilhadas. A relação de intensidade das bandas  $I_D/I_G$  é usada para medir o grau de desordem do material (PENG *et al.*, 2016). Assim, analisando a razão  $I_D/I_G$  do OG, OGf e do grafite na Figura 4, percebe-se que o OGf apresenta maior grau de desordem característica que pode ser atribuída a funcionalização. Os resultados da espectroscopia UV-Vis são apresentadas na Figura 5.



**Figura 5: Espectroscopia UV-Vis para OG e OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Observando os espectros percebe-se que em ambos ocorre um pico de absorção em 230 nm que corresponde as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , atribuídas a ligação C=C dos anéis aromáticos. No espectro do óxido de grafeno é possível notar um ombro em torno de 300 nm que podem ser atribuída a grupamentos do tipo C=O (DOS SANTOS, 2012).

Foi realizado um estudo preliminar para escolher as variáveis que seriam usadas no planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central e em duplicata. Assim, foi escolhido fazer os experimentos sob luz solar e luz ultravioleta, com variação do volume de óxido de grafeno funcionalizado (0,5 mL e 1,0 mL) e de volume do peróxido de hidrogênio (0,5 mL e 1,0 mL).

Esse estudo preliminar se assemelhou ao planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central que seria realizado posteriormente. Com isso, foram montados sistemas com 25 mL do corante Remazol Preto B, e com os volumes trabalhados de OGf e  $H_2O_2$  de modo que todas as combinações possíveis fossem testadas. Os experimentos foram realizados sob radiação UV e solar por um período de 90 minutos. Em seguida, foi determinada a concentração final do corante a fim de calcular o percentual de degradação do mesmo. Os resultados obtidos nesses experimentos são mostrados nas Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2: Resultados do estudo preliminar realizado sob radiação UV**

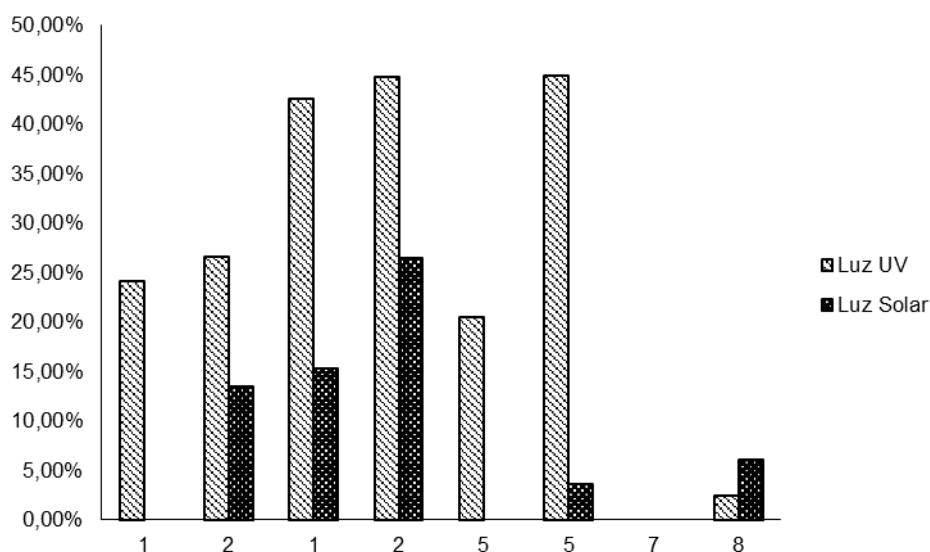
Sistemas		$C_f$		$C_{MED}$	Degradação (%)
1	Rb+ Ogf (0,5 mL) + $H_2O_2$ (0,5 mL)	74,798	76,832	75,815	24,19
2	Rb+ Ogf (0,5 mL) + $H_2O_2$ (1,0 mL)	73,255	73,647	73,451	26,55
3	Rb+ Ogf (1,0 mL) + $H_2O_2$ (0,5 mL)	59,076	55,828	57,452	42,55
4	Rb+ Ogf (1,0 mL) + $H_2O_2$ (1,0 mL)	55,345	54,981	55,163	44,84
5	Rb+ Ogf (0,5 mL)	78,032	81,042	79,537	20,46
6	Rb+ Ogf (1,0 mL)	51,415	58,642	55,0285	44,97
7	Rb+ $H_2O_2$ (0,5 mL)	100,376	100,775	100,5755	0,00
8	Rb+ $H_2O_2$ (1,0 mL)	97,454	97,716	97,585	2,42

**Tabela 3: Resultados do estudo preliminar realizado sob radiação solar**

Sistemas		$C_f$		$C_{MED}$	Degradação (%)
1	Rb+ Ogf (0,5 mL) + $H_2O_2$ (0,5 mL)	103,911	103,827	103,869	0,00
2	Rb+ Ogf (0,5 mL) + $H_2O_2$ (1,0 mL)	87,874	85,2	86,537	13,46
3	Rb+ Ogf (1,0 mL) + $H_2O_2$ (0,5 mL)	86,089	83,377	84,733	15,27
4	Rb+ Ogf (1,0 mL) + $H_2O_2$ (1,0 mL)	75,029	71,897	73,463	26,54
5	Rb+ Ogf (0,5 mL)	-	-	-	-
6	Rb+ Ogf (1,0 mL)	96,589	96,173	96,381	3,62
7	Rb+ $H_2O_2$ (0,5 mL)	-	-	-	-
8	Rb+ $H_2O_2$ (1,0 mL)	-	93,926	93,926	6,07

Com os resultados obtidos nas Tabelas 2 e 3 foram gerados os gráficos de comparação para saber quais variáveis apresentaram melhor desempenho. Assim, primeiramente foram comparados os resultados dos experimentos sob radiação solar e sob radiação UV. Os resultados são mostrados no gráfico da Figura 6 onde o eixo das abscissas representam a numeração dos sistemas também mostrados nas Tabelas 2 e 3.

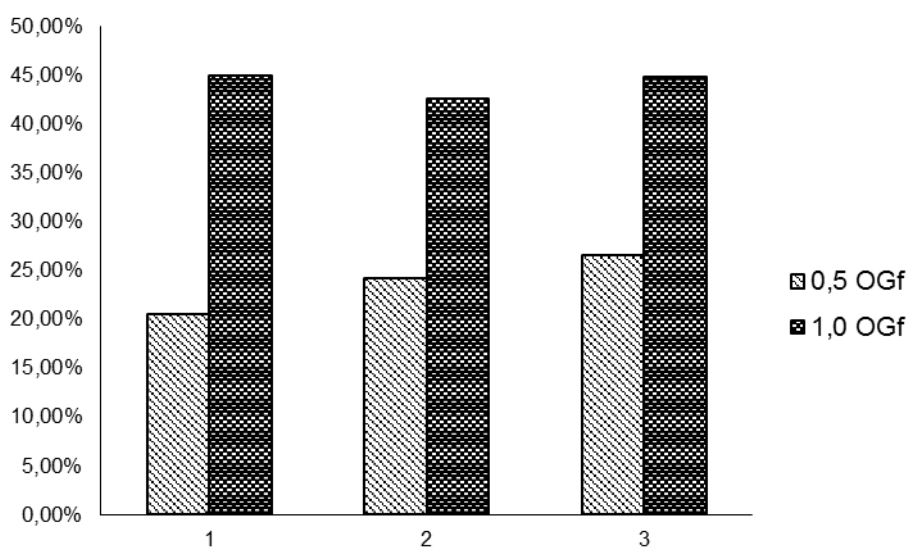




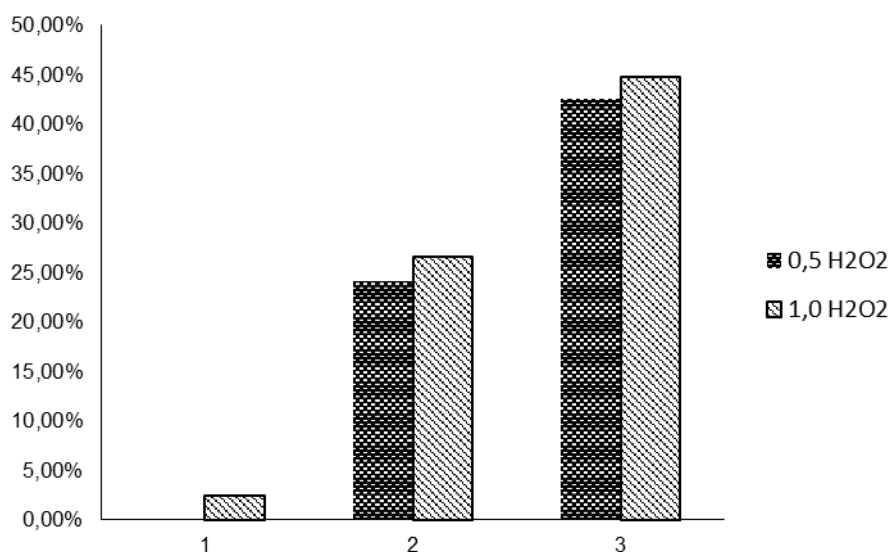
**Figura 6: Gráfico de barras comparando os resultados obtidos nos experimentos com mesmas condições de volumes de OGf e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mas sob irradiações diferentes.**

Como pode ser visto na Figura 6, os resultados dos experimentos realizados sob luz UV se mostraram muito mais eficientes que aqueles sob mesma condição de volume do OGf e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> porém, que foram realizados sob luz solar. Diante disso, foi decidido realizar os próximos experimentos somente sob radiação UV, pois a grande discrepância de resultados de percentual de rendimento não justificariam o uso da radiação solar, mesmo esta sendo mais barata.

Em seguida, foram analisados a influência do volume de óxido de grafeno funcionalizado e do peróxido de hidrogênio nos sistemas para os experimentos realizados sob radiação UV. Os resultados são apresentados nos gráficos das Figuras 7 e 8 onde o eixo das abscissas representa a numeração dos sistemas também mostrados nas Tabelas 2 e 3.



**Figura 7: Gráfico de barras para avaliar a influência do volume de OGf na fotodegradação do corante Remazol Preto B**



**Figura 8: Gráfico de barras para avaliar a influência do volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na fotodegradação do corante Remazol Preto B**

Analizando o gráfico da Figura 13, percebe-se que os sistemas que continham 1,0 mL de óxido de grafeno funcionalizado apresentaram maior percentual de remoção do Remazol Preto B quando comparados àqueles que possuíam 0,5 mL e com mesmo volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Isso já era esperado, pois a maior quantidade de óxido de grafeno funcionalizado corresponde a uma maior capacidade de adsorção, além de ser mais uma fonte de íons Fe<sup>3+</sup> para agir na reação de Fenton.

Analizando o gráfico da Figura 14, percebe-se que o aumento do volume do peróxido de hidrogênio não causou muita diferença no percentual de remoção do Remazol Preto B. Além disso, observa-se que o peróxido atuando sozinho no sistema não degrada o corante.

Diante dos resultados encontrados, foi decidido que o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> seria realizado sob luz UV, com variação do volume de óxido de grafeno funcionalizado (1,0 mL (-); 3,0 mL (+)); e, como a variação do volume de peróxido de hidrogênio não apresentou resultados relevantes, foi escolhido trabalhar com a variação da concentração do peróxido. A outra variável escolhida para completar o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> foi o pH visto que esse é um parâmetro importante para a reação de foto-Fenton-like.

Dos resultados obtidos no estudo preliminar, escolheu-se as variáveis de trabalho do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> como sendo a dosagem de óxido de grafeno (0,5 mL; 1,0 mL), a concentração do peróxido (0,1M; 1,0M) e o pH da reação (4,0; 8,0). Os experimentos do planejamento fatorial foram realizados em placa de Petri com 25 mL do corante Remazol Preto B, com concentração inicial de 103,68 mg.L<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados encontrados no planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central

pH	D OGf	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	C <sub>f</sub>		C <sub>MED</sub>
+	+	+	0,479	0,472	0,476
+	+	-	0,539	0,623	0,581
+	-	+	18,322	18,109	18,216
+	-	-	21,185	21,360	21,273
-	+	+	2,212	1,928	2,070
-	+	-	2,243	2,324	2,284
-	-	+	34,412	36,816	35,614
-	-	-	40,313	41,832	41,073
0	0	0	7,427		6,579
0	0	0	6,300		
0	0	0	6,01		

Os dados da Tabela 4 foram analisados no software *Statistica version 10* e com isso foram gerados o gráfico de Pareto (Figura 9) que serve para descobrir a combinação de valores mais eficiente para o processo.

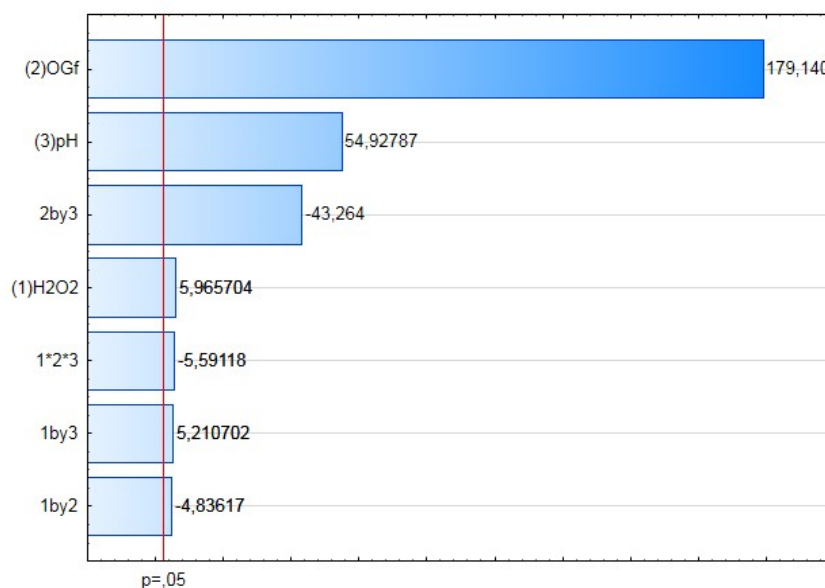


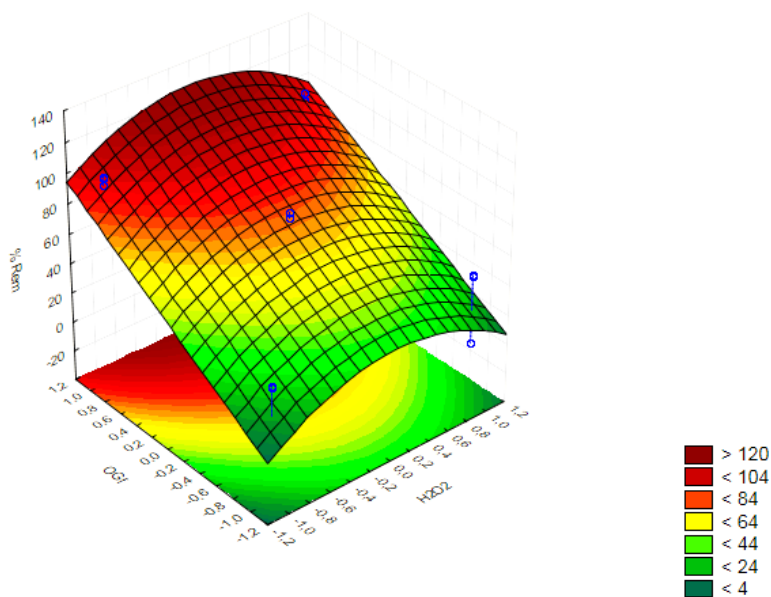
Figura 9: Gráfico de Pareto para o processo de fotodegradação do corante Remazol Preto B, variáveis avaliadas: dosagem de OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (OGf); pH da solução de Remazol Preto B (pH); e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Experimentos realizados a 25°C, com 25 mL de solução.

A análise do gráfico de Pareto (Figura 9) mostra que todos os efeitos das variáveis avaliadas foram estatisticamente significativos, contudo, apenas a dosagem de OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> funcionalizado (OGf) se destacou sobre os demais, seguido pelo pH da reação. Pode-se analisar também que todas as interações foram significativas para a reação.

O volume de óxido de grafeno-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> funcionalizado foi a variável de maior significância do planejamento fatorial. Isso pode ser explicado pelo fato de um volume maior representar mais catalisador no meio e com isso, melhor a eficiência da reação, uma vez que o valor foi positivo.

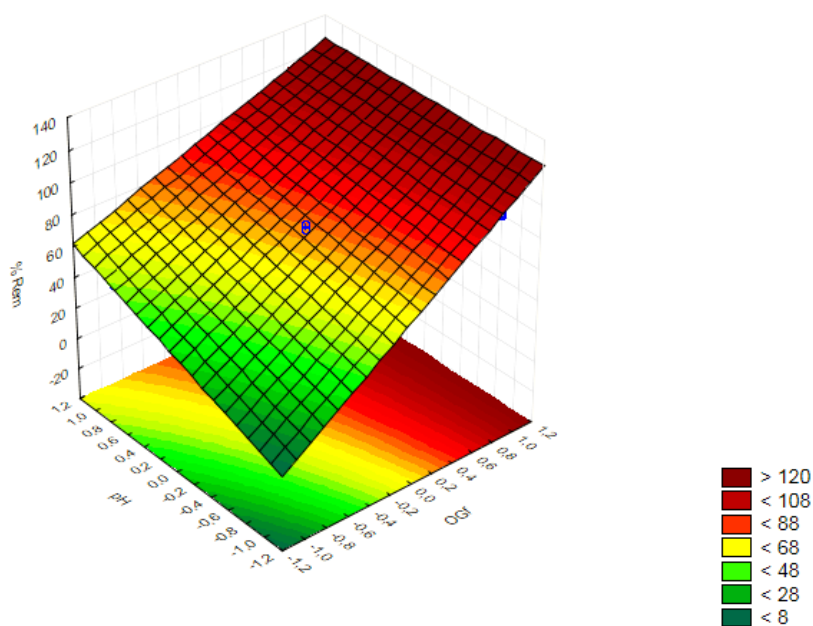
Analisando o gráfico de Pareto, percebe-se que a concentração de peróxido de hidrogênio contribuiu positivamente, portanto, a maior concentração de  $H_2O_2$  leva a melhor eficiência do processo. Isso já era esperado, pois segundo Firak (2015) a eficiência de degradação aumenta com o aumento da concentração de peróxido até atingir um valor máximo onde qualquer valor de concentração acima desse valor máximo vai contribuir para a recombinação dos radicais hidroxila.

Além do gráfico de Pareto, foi gerado o gráfico da superfície de resposta (Figura 10 e Figura 11), em que se observa um aumento no percentual de degradação à medida que se caminha na direção de um aumento da dosagem de OG- $NH_2$ - $Fe_3O_4$ -funcionalizado (OGf) (Figura 10). É possível também observar que o valor ótimo da concentração de peróxido foi próximo ao ponto central.



**Figura 10 Superfície de resposta OGf versus  $H_2O_2$  versus %Rem**

Quanto ao pH da solução de Remazol Preto B é possível observar sua importância no aumento do percentual de degradação (% Rem), uma vez que a superfície de resposta (Figura 17) apresenta um aumento na intensidade à medida que se aumenta o nível desta variável (- para +). Na literatura é encontrado que o pH ideal para a reação de foto-Fenton é de 3. No entanto, o resultado obtido no planejamento fatorial foi que o pH influencia positivamente no processo. Isso pode ser justificado pelo fato da reação estudada neste trabalho ser do tipo heterogênea, ou seja, os íons ferro estariam impregnados no catalisador e, por isso, não coagulam ou formam complexos em pH elevado. A confirmação deste resultado, no entanto, só é confirmada após realização de DRX na amostra após o processo de foto-Fenton. Esse resultado apresenta uma vantagem quando se pensa na aplicação desse catalisador na reação de foto-Fenton-like para tratamento de efluentes da indústria têxtil, pois esse tipo de efluente apresenta pH elevado e, assim, não seria necessário fazer a correção do pH o que caracteriza na economia de custos. Pela superfície de resposta, observa-se que o pH exerce influência nas concentrações mais baixas do óxido de grafeno, já para a faixa mais elevada de óxido não se observa nenhum efeito desta variável.



**Figura 11 Superfície de resposta OGf versus pH versus % Rem**

Para o estudo da cinética foi avaliado a mudança da concentração do corante ao longo do tempo para sistemas com concentração inicial de 100 mg.L<sup>-1</sup> e 50 mg.L<sup>-1</sup> e com valor de pH, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e volume de OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de acordo com os resultados encontrados no planejamento fatorial 2<sup>3</sup>. Os resultados encontrados são apresentados nas Tabelas 5 e 6.

**Tabela 5: Dados para cinética de fotodegradação de sistema com concentração de corante 106,084 mg.L<sup>-1</sup>; pH igual a 8,1; concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> igual a 1,0 M e volume de OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> igual a 1,4 mL**

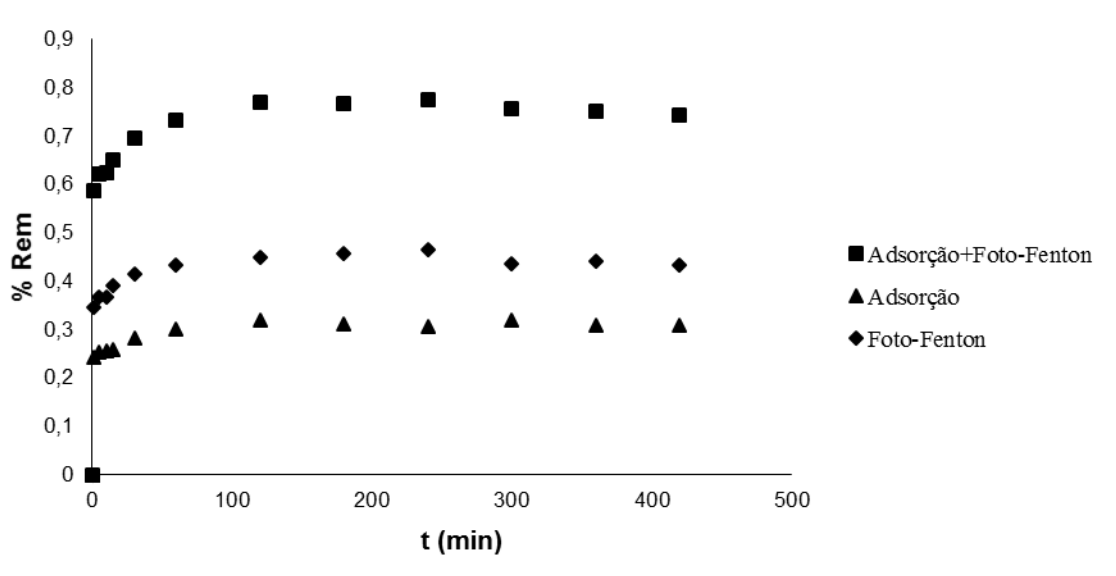
t (min)	C(a)	C(b)	C <sub>med</sub> (mg/L)	%Rem	C/C <sub>0</sub>	% Rem Adsorção	% Rem Foto-Fenton
0	106,084	106,084	106,08	0,00%	1,00	0,00%	0,00%
1	45,314	42,021	43,67	58,84%	0,41	27,65%	31,19%
5	39,564	40,722	40,14	62,16%	0,38	28,97%	33,19%
10	38,507	41,251	39,88	62,41%	0,38	29,35%	33,06%
15	36,242	37,845	37,04	65,08%	0,35	29,61%	35,47%
30	31,517	32,76	32,14	69,70%	0,30	32,33%	37,38%
60	27,114	29,564	28,34	73,29%	0,27	34,31%	38,98%
120	22,407	26,596	24,50	76,90%	0,23	36,66%	40,24%
180	22,89	26,239	24,56	76,84%	0,23	35,52%	41,32%
240	22,708	25,249	23,98	77,40%	0,23	35,16%	42,23%
300	25,595	26,225	25,91	75,58%	0,24	36,49%	39,08%
360	25,98	26,904	26,44	75,07%	0,25	36,49%	38,58%
420	26,624	27,993	27,31	74,26%	0,26	36,49%	37,77%
480	57,736	59,972	58,85	44,52%	0,55	36,49%	8,03%



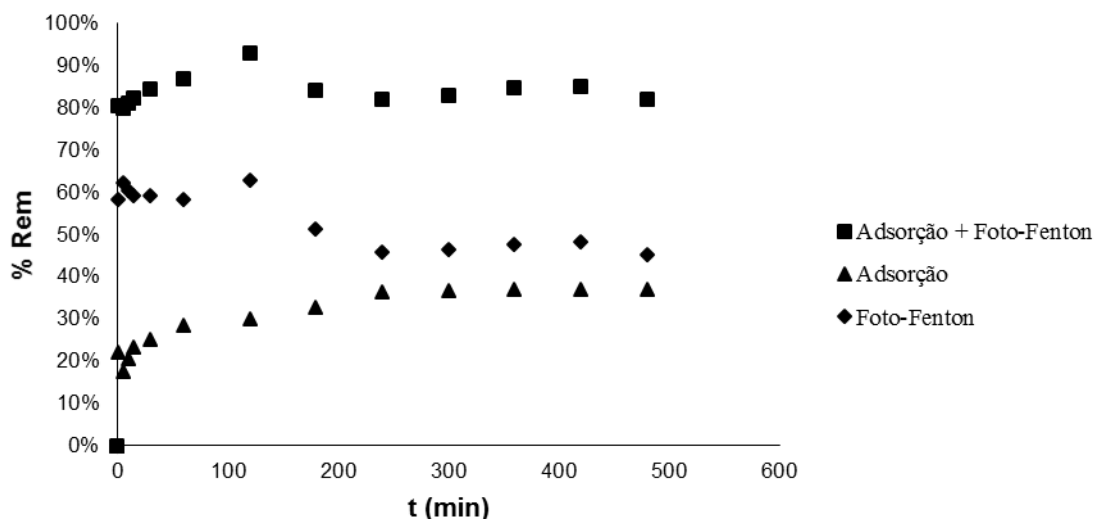
**Tabela 6: Dados para cinética de fotodegradação de sistema com concentração de corante 53,655 mg.L<sup>-1</sup>; pH igual a 8,1; concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> igual a 1,0 M e volume de OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> igual a 1,4 mL**

t (min)	C(a)	C(b)	C <sub>med</sub> (mg/L)	%Rem	C/C <sub>0</sub>	% Rem Adsorção	% Rem Foto-Fenton
0	53,66	53,66	53,655	0,00%	1,00	0	0,00%
1	10,54	10,44	10,491	80,45%	0,20	22%	58,03%
5	10,09	11,43	10,7605	79,95%	0,20	18%	62,23%
10	10,07	10,11	10,092	81,19%	0,19	21%	60,36%
15	9,15	9,71	9,4305	82,42%	0,18	23%	58,97%
30	7,13	9,39	8,26	84,61%	0,15	26%	59,09%
60	7,22	6,93	7,075	86,81%	0,13	29%	58,16%
120	4,53	3,05	3,7865	92,94%	0,07	30%	62,53%
180	8,25	8,89	8,568	84,03%	0,16	33%	51,09%
240	9,58	9,72	9,651	82,01%	0,18	37%	45,42%
300	9,04	9,27	9,154	82,94%	0,17	37%	46,02%
360	8,28	8,14	8,2105	84,70%	0,15	37%	47,78%
420	7,94	7,95	7,945	85,19%	0,15	37%	48,28%
480	9,64	9,50	9,5705	82,16%	0,18	37%	45,25%

Com os dados das Tabelas 5 e 6 foi possível gerar os gráficos de %Rem *versus* t para os processos de adsorção e de foto-Fenton. Os gráficos são apresentados nas Figuras 12 e 13. Nos gráficos das Figuras 12 e 13 também é mostrado o percentual de remoção do corante Remazol Preto B devido à ação exclusiva da adsorção e do processo de foto-Fenton-like. Sabendo-se que nestas condições os íons de ferro, responsáveis pela ação de fotocatalisação no processo de foto-Fenton, estão introduzidas na superfície do óxido de grafeno que, por sua vez, é um material com alto poder de adsorção, a remoção do corante Remazol Preto B ocorre tanto por adsorção quanto por processo de foto-Fenton-like. Assim, foi necessário realizar os testes nas mesmas condições dos tratados acima, porém na ausência de peróxido de hidrogênio e luz UV.



**Figura 12: Gráfico %Rem *versus* t (min) para sistemas com concentração inicial de Remazol Preto B igual a 106,084 mg.L<sup>-1</sup>**



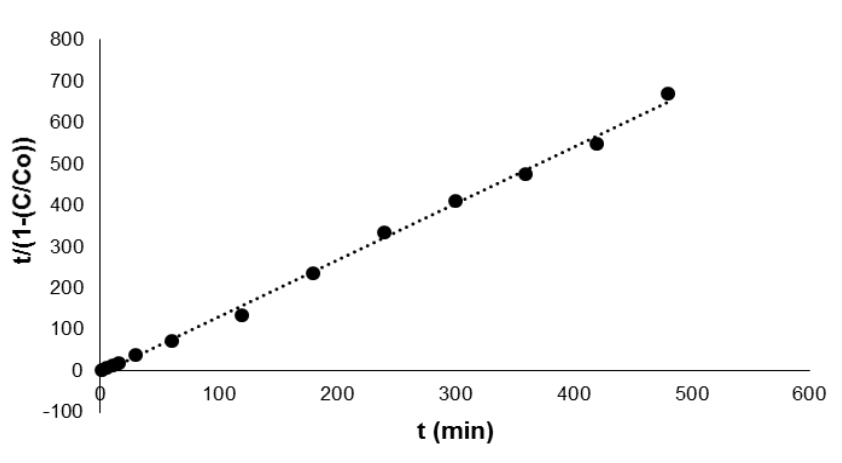
**Figura 13: Gráfico %Rem versus t (min) para sistemas com concentração inicial de Remazol Preto B igual a 53,655 mg.L<sup>-1</sup>**

Analisando os gráficos das Figuras 18 e 19 percebe-se que para o sistema com concentração de OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> igual a 106,084 mg.L<sup>-1</sup> o tempo de equilíbrio é atingido em 120 minutos enquanto que para o sistema com concentração de OG-NH<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> igual a 53,655 mg.L<sup>-1</sup> o tempo de equilíbrio só é atingido em 240 minutos.

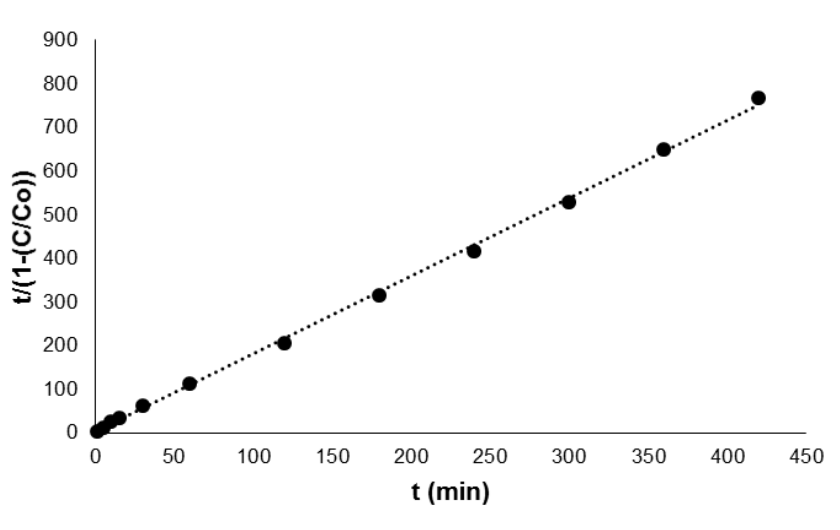
A partir dos dados das Tabelas 5 e 6, foi aplicado o modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chun (2003) e representada pela Equação 1.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (1)$$

Através da linearização da Equação 1, os valores de  $\rho$  e  $\sigma$  foram encontrados construindo-se o gráfico de  $t/(1 - \frac{C}{C_0})$  versus t onde o coeficiente angular e linear da reta gerada representa, respectivamente,  $\sigma$  e  $\rho$ . Os gráficos são mostrados nas Figuras 14 e 15.



**Figura 14: Gráfico de linearização do modelo cinético de pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chun (2003) para sistema com concentração inicial de Remazol Preto B igual a 53,655 mg.L<sup>-1</sup>**



**Figura 15:** Gráfico de linearização do modelo cinético de pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chun (2003) para sistema com concentração inicial de Remazol Preto B igual a 106,084 mg.L<sup>-1</sup>

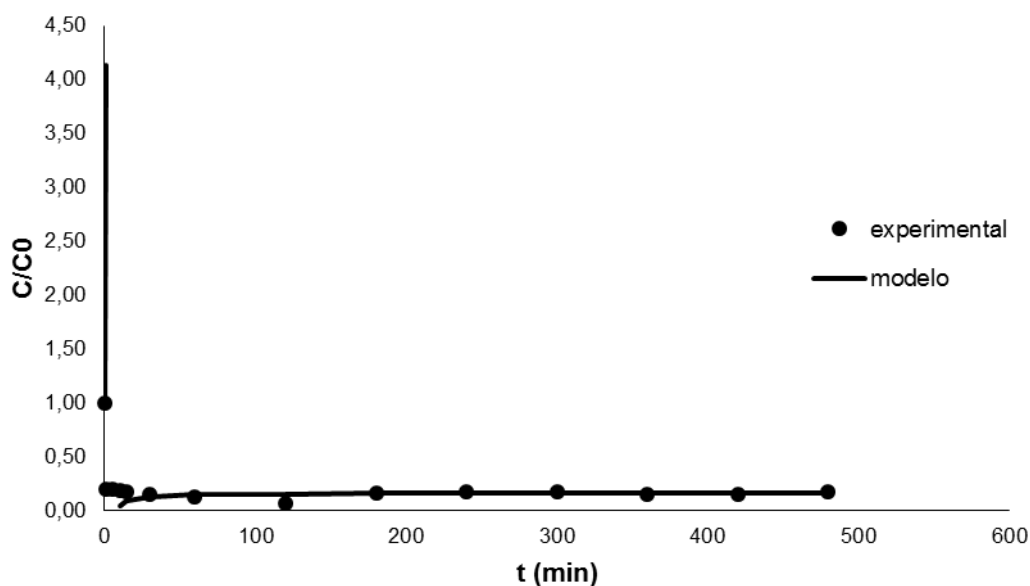
Através da equação da linha de tendência gerada para ambos os gráficos da Figura 14 e 15, foi possível determinar o valor das constantes ( $\rho$ ) e ( $\sigma$ ). Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7:** Valores de  $\rho$  e  $\sigma$  encontrados através da linearização da equação cinética de pseudo-primeira ordem.

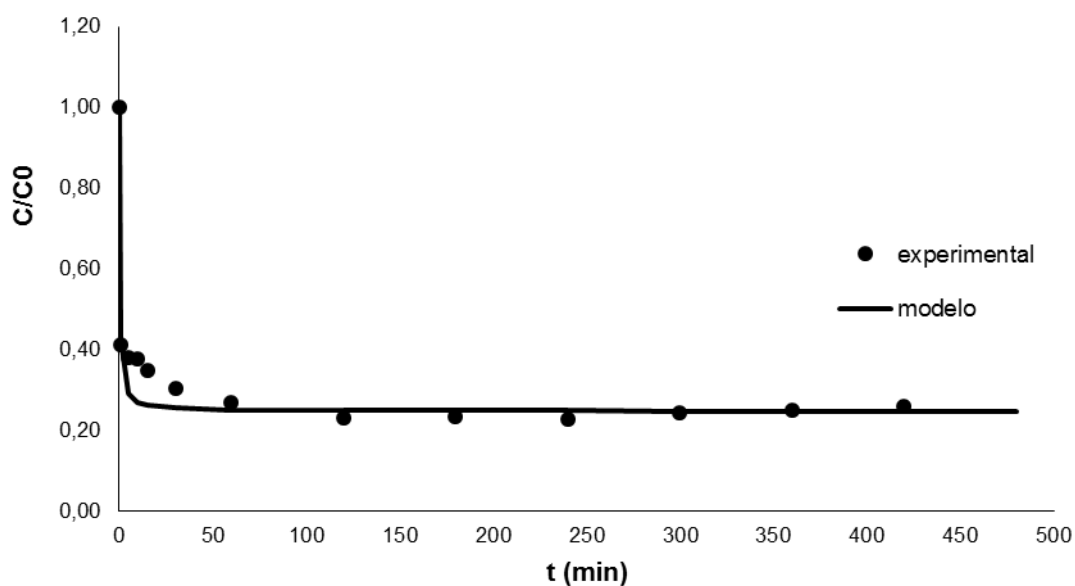
Concentração Inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	$\rho$ (min)	$\sigma$	$1/\rho$ (min <sup>-1</sup> )	$1/\sigma$	R <sup>2</sup>
53,655	-1,5182	1,1993	-0,6587	0,8338	0,9992
106,084	0,4148	1,3273	2,4108	0,7534	0,9996

Segundo Chan e Chun (2003), as constantes  $1/\rho$  (min<sup>-1</sup>) e  $1/\sigma$  representam a taxa de remoção inicial do Remazol Preto B e a capacidade oxidativa máxima no processo. Analisando os dados da Tabela 3, percebe-se que o sistema com maior concentração de Remazol Preto B apresenta uma maior taxa inicial de degradação, enquanto que o sistema com menor concentração do corante apresenta uma maior capacidade oxidativa. Esses resultados afirmam que, nos momentos iniciais de uma reação, a amostra mais concentrada irá degradar mais rapidamente, porém, para um tempo longo o suficiente, ao ponto que toda a reação de degradação tenha sido finalizada, o sistema de menor concentração apresentará uma maior degradação. Além disso, pode-se afirmar que o modelo proposto se ajustou eficientemente aos dados experimentais, com valores de regressão linear maiores que 0,99.

Em seguida, realizou-se a comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os encontrados a partir do modelo cinético. Os gráficos são mostrados nas Figuras 16 e 17.



**Figura 16:** Gráfico de comparação entre os dados obtidos experimentalmente com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chun (2003) para sistemas com concentração inicial de Remazol Preto B igual a 53,655 mg.L<sup>-1</sup>



**Figura 17:** Gráfico de comparação entre os dados obtidos experimentalmente com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chun (2003) para sistemas com concentração inicial de Remazol Preto B igual a 106,084 mg.L<sup>-1</sup>

Analisando o gráfico da Figura 16 percebe-se que a reação ocorre mais rapidamente nos primeiros 60 minutos e o processo se estabiliza após os 180 minutos. Na Figura 17 percebe-se que a reação ocorre mais rapidamente nos primeiros 60 minutos e se estabiliza aos 120 minutos. Isso é explicado pelo fato de que nos primeiros minutos o peróxido de hidrogênio é consumido instantaneamente para a formação dos radicais hidroxila. A medida que a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diminui a formação dos radicais hidroxila é prejudicada dando início a etapa lenta da reação.

## CONCLUSÕES

Ao analisar a degradação do corante reativo Remazol Preto B por processo de foto-Fenton-like utilizando o catalisador heterogêneo de OGf, foi visto que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  presentes na superfície do OGf são capazes de atuar como catalisadores na reação de foto-Fenton-like.

Os estudos de caracterização do óxido de grafeno mostraram o sucesso da síntese do OG por método de Hummers modificado, e de sua funcionalização e ancoragem de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no plano do grafeno. Com os resultados do DRX e da espectroscopia Raman foi possível confirmar a síntese de OG. Nesses, foram encontrados picos característicos do grafite cristalino tridimensional, e picos que indicam um aumento do grau de desordem do material. A funcionalização do óxido de grafeno e o método solvotérmico de ancoragem de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no plano do grafeno foram confirmados através da realização de análises de FTIR e MEV onde as imagens mostram a presença de ferro em vários pontos da superfície do óxido de grafeno. O estudo preliminar realizado mostrou que as melhores variáveis de trabalho para o planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central seriam o volume de OGf, e pH, também foi visto que o volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não surte efeito sob a reação.

Os resultados do planejamento fatorial  $2^3$  tratados no software *Statistica version 10* mostraram que a variável que mais influenciou no processo foi o volume de OG- $\text{NH}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  resultado que é justificado pelo fato de o maior volume de OG- $\text{NH}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  representar mais íons  $\text{Fe}^{3+}$  no sistema para atuar na degradação do peróxido de hidrogênio e formação dos radicais hidroxila. Também foi observado que a reação não precisa ocorrer em pH ácido para ser obtido uma maior eficiência. Isso é justificado pelo fato dos íons ferro estarem impregnados no catalisador e, por isso, não coagulam ou formam complexos em pH elevado.

O estudo cinético mostrou que a degradação do corante Remazol Preto B melhor se adequou ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chun (2003) onde os dados de regressão linear apresentaram resultados superiores a 0,99.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKSU, Z.; AKIN, A. B. *Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge*. **Chemical Engineering Journal**, v. 165 n.1, p. 184–193, 2010.
2. ARAUJO, C. M. B. DE; ASSIS FILHO, R. B. DE; BAPTISTTELLA, A. M. S.; NASCIMENTO, G. F. O. DO; COSTA, G. R. B. DA; CARVALHO, M. N.; GHISLANDI, M. G.; SOBRINHO, M. A. DA M. *Systematic study of graphene oxide production using factorial design techniques and its application to the adsorptive removal of methylene blue dye in aqueous medium*. **Materials Research Express**, v. 5, n.6, p. 1-28, 2018.
3. ARAUJO, F. V. F. **Estudo do Processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2008.
4. ARSHAD, A.; IQBAL, J.; AHMAD, I. *Graphene/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite: interplay between photo-Fenton type reaction, and carbon purity for the removal of methyl orange*. **Ceramics International**, v. 44 n. 3, p. 2643-2648, 2018.
5. BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2 n. 1, p. 557–572, 2013.
6. CHAN, K. H.; CHU, W. *Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine*. **Chemosphere**, v. 51, p. 305-311, 2003.
7. DREYER, D. R.; RUOFF, R. S.; BIELAWSKI, C. W. *From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future*. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49 n. 49, p. 9336–9344, 2010.
8. ERSAN, G.; APUL, O. G.; PERREAULT, F.; KARANFIL, T. *Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review*. **Water Research**, v. 126, p. 385–398, 2017.
9. FERRARI, A. C.; MEYER, J.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. **Physical Review Letters** v. 97 n.18, p. 1-4, 2006.



10. FIRAK, D. S. **Avaliação dos mecanismos das reações de Fenton/foto-Fenton em sistemas homogêneos e heterogêneos.** Tese de Mestrado. Curitiba, PR: UFPR, 2015.
11. FRAGA, T. J. M.; DE LIMA, L. E. M.; DE SOUZA, Z. S. B.; CARVALHO, M. N.; FREIRE, E. M. P. DE L.; GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA, M. A. *Amino-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-functionalized graphene oxide as a novel adsorbent of Methylene Blue: kinetics, equilibrium, and recyclability aspects.* **Environmental Science and Pollution Research**, 2018.
12. GUO, L.Q.; YE, P.R.; WANG, J.; FU, F.F.; WU, Z.J. *Three-dimensional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene macroscopic composites for arsenic and arsenate removal.* **Journal of Hazardous Materials**, v. 298, p. 28–35, 2015.
13. INCE, N. H.; TEZCANLI, G. *Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse.* **Water Science and Technology**, v. 40, n.1, p. 183–190, 1999.
14. KANG, S.-F.; LIAO, C.-H.; PO, S.-T. *Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology.* **Chemosphere**, v. 41 n.8, p. 1287–1294, 1999.
15. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
16. LI, Y.; DU, Q.; LIU, T.; PENG, X.; WANG, J.; SUN, J.; WANG, Y.; WU, S.; WANG, Z.; XIA, Y.; XIA, L. *Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes.* **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 2, p. 361-368, 2013.
17. MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.
18. NOVOSELOV, H. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. *Electric field effect in atomically thin carbon films.* **Science**, v. 306, p. 666–669. 2004.
19. PENG, W.; LI, H.; LIU, Y.; SONG, S. *Comparison of Pb (II) adsorption onto graphene oxide prepared from natural graphites: Diagramming the Pb (II) adsorption sites.* **Applied Surface Science**, v. 364, p. 620-627, 2016.
20. PUMERA, M.; AMBROSI, A.; BONANNI, A.; CHNG, E. L. K.; POH, H. L. *Graphene for electrochemical sensing and biosensing.* **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29 n.9, p. 954–965, 2010.
21. RAMIREZ, J. H.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. *Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent.* **Catalysis Today**, v. 107, n. 108, p. 68–76, 2005.
22. RANDVIIR, E. P.; BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. *A decade of graphene research: production, applications and outlook.* **Materials Today**, v. 17 n. 9, p. 426–432, 2014.
23. STEPHAN, O.; AJAYAN, P. M.; COLLIEX, C.; REDLICH, P.; LAMBERT, J. M.; BERNIER, P.; LEFIN, P. *Doping Graphitic and Carbon Nanotube Structures with Boron and Nitrogen.* **Science**, v. 266, n. 5191, p. 1683–1685, 1994.
24. **THE UNIVERSITY OF MANCHESTER.** Disponível em: <<https://www.graphene.manchester.ac.uk/>>. Acesso em 04 de dezembro de 2018.
25. VINODGOPAL, K.; PELLER, J.; MAKOGON, O.; KAMAT, P.V. *Ultrasonic mineralization of reactive textile azo dye, Remazol Black B.* **Water Research**, v.32, p.3646-3650, 1998.
26. WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. *Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of oxidation products.* **Chemosphere**, v. 52, p. 1225-1232, 2003.
27. WANG, H.; SUN, K.; TAO, F.; STACCHIOLA, D. J.; HU, Y. H. *3D Honeycomb-Like Structured Graphene and Its High Efficiency as a Counter-Electrode Catalyst for Dye-Sensitized Solar Cells.* **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52 n.35, p.9210–9214, 2013.
28. WU, Z.; ZHONG, H.; YUAN, X.; WANG, H.; WANG, L.; CHEN, X.; ZENG, G.; WU, Y. *Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater.* **Water Research**, v. 67, p. 330-344, 2014.
29. YU, L.; CHEN, J.; LIANG, Z.; XU, W.; CHEN, L.; YE, D. *Degradation of phenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst.* **Separation and Purification Technology**, v. 171, p. 80-87, 2017.
30. YUSUF, M.; ELFGHI, F. M.; ZAIDI, S. A.; ABDULLAH, E. C.; KHAN, M. A. *Applications of graphene and its derivatives as an adsorbent for heavy metal and dye removal: a systematic and comprehensive overview.* **RSC Advances**, v. 5 n. 62, p. 50392–50420, 2015.

31. ZHANG, F.R.; SONG, Y.W.; SONG, S.; ZHANG, R.J.; HOU, W.G. *Synthesis of magnetite-graphene oxide-layered double hydroxide composites and applications for the removal of Pb(II) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions*, **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, p. 7251-7263, 2015.
32. ZHAO, X.; HAYNER, C. M.; KUNG, M. C.; KUNG, H. H. *In-Plane Vacancy-Enabled High-Power Si-Graphene Composite Electrode for Lithium-Ion Batteries*. **Advanced Energy Materials**, v.1, n.6, p. 1079–1084, 2011.