



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIENCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LARISSA MARIA SOARES DE FARIAS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE POLIESTIRENO/ÓXIDO
DE GRAFENO APLICADAS À ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO
EM TRATAMENTO DE ÁGUA**

Recife

2020

LARISSA MARIA SOARES DE FARIAS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE POLIESTIRENO/ÓXIDO
DE GRAFENO APLICADAS À ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO
EM TRATAMENTO DE ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi.

Recife

2020

F224p	<p>Farias, Larissa Maria Soares de. Preparação e caracterização de fibras de poliestireno/óxido de grafeno aplicadas à adsorção do corante azul de metileno em tratamento de água / Larissa Maria Soares de Farias. - 2020. 82 folhas, il., gráfs., tabs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves. Coorientador: Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi.</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2020. Inclui Referências.</p> <p>1. Engenharia mecânica. 2. Poliestireno. 3. Eletrofição. 4. Óxido de grafeno. 5. Remediação. 6. Compósito. I. Alves, Kleber Gonçalves Bezerra (Orientador). II. Ghislandi, Marcos Gomes (Coorientador). III. Título.</p> <p style="text-align: right;">UFPE</p> <p>621 CDD (22. ed.) BCTG/2021-48</p>
-------	---

LARISSA MARIA SOARES DE FARIAS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE POLIESTIRENO/ÓXIDO
DE GRAFENO APLICADAS À ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO
EM TRATAMENTO DE ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 30/11/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Flávio José da Silva (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Bráulio Silva Barros (Examinador Externo)

Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho ao Vovô Paulo (in memoriam), que sempre torceu pela minha felicidade e sucesso. Como você dizia, “Formidável!”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a Deus pela oportunidade, por ter me dado forças nas vezes que eu pensava que não fosse capaz de aprender cada experimento, cada caracterização, imagem por imagem, pico por pico... Por todas as vezes que pensei em desistir e que Ele foi o meu maior incentivador. A minha mãe Maria, por ter me dado colo todas as vezes que necessitei, por ter me atendido em cada crise acadêmica e a não perder a fé.

Ao meu orientador Kleber por todas dúvidas tiradas e pelo apoio prestado. Ao meu co orientador Marcos pela ajuda e disponibilidade de sempre. Sem o suporte de vocês tudo teria ficado muito mais difícil.

Aos professores que participaram da banca Bráulio e Flávio, agradeço pela contribuição dada. O suporte de vocês foi fundamental para aperfeiçoar meu trabalho.

Aos meus pais Paulo e Clairdelune por terem me dado apoio emocional e a toda força necessária, de entenderem as vezes que precisei passar o dia inteiro na faculdade. Às minhas avós Altair e Mafalda, aos meus irmãos Paulo Henrique e Felipe e ao meu namorado Gerlano pelas conversas de apoio nessa minha jornada.

Ao meu melhor amigo canino Yang, por ter sido o melhor companheiro que eu poderia ter, me acompanhar em cada parágrafo, em estar ao meu lado literalmente. A sua presença me traz paz e tranquilidade para seguir.

A minha psicóloga Arícia pelos meses de terapia realizadas, que me auxiliaram demasiadamente no meu emocional e a trabalhar a minha capacidade.

A todos os que me ajudaram imensamente no laboratório PNC (Polímeros não convencionais): Andressa, Dáfenes, Lizeth, Gabi... e em especial a Maurício, por toda paciência e total disponibilidade para tirar minhas dúvidas (que não foram poucas). Ao professor Celso por autorizar a utilização do espaço.

A todos os professores do PPGEM pelo conhecimento compartilhado e pelas amizades que fiz.

Por fim, à CAPES pelo apoio financeiro.

“continue a nadar.”
(WALTERS, GRAHAM; PROCURANDO NEMO, 2003)

RESUMO

Fibras de poliestireno (PS) foram sintetizadas através da técnica de eletrofiação, revestidas por óxido de grafeno (OG), caracterizadas quanto a estrutura e morfologia e aplicadas na área da remediação ambiental. Inicialmente o OG foi produzido através do método de Hummers modificado e a fibra de PS foi obtida através da eletrofiação na configuração horizontal. O compósito (PSOG) foi formado através da adsorção do OG na superfície fibra de PS e posteriormente caracterizado. A caracterização destes materiais foi realizada através do uso das técnicas de difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimetria (TG). Através do DRX, FTIR e MEV foi possível observar que o OG foi incorporado nas fibras de PS com êxito. Além disto, através das imagens de MEV, foi constatado que as fibras possuem morfologia uniforme. A termogravimetria mostrou que o compósito é composto por 13% de OG e 87% de PS, ambos possuindo comportamentos termogravimétricos semelhantes. Foi realizado um estudo da capacidade de remoção do corante azul de metileno pelo compósito através da espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis). O resultado do UV-Vis indicou que o compósito possui capacidade adsorptiva 2,3 vezes maior que o poliestireno puro. Através do estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção verificou-se que, para todas as concentrações analisadas, a remoção do corante ocorreu de forma mais rápida nos 30 minutos iniciais e que o equilíbrio começou a ser atingido a partir de 120 minutos. Através de estudos de isotermas de adsorção, verificou-se a partir do coeficiente de correlação, que o modelo de Freundlich descreve melhor a interação da fibra de PSOG com o azul de metileno. Já no modelo cinético, o que melhor descreve é o modelo de pseudo-segunda ordem, o que indica que a interação predominante entre a fibra de PSOG e o corante azul de metileno é de natureza química.

Palavras-chave: Poliestireno. Eletrofiação. Óxido de grafeno. Remediação. Compósito.

ABSTRACT

Polystyrene (PS) fibers were synthesized through the electrospinning technique, coated with graphene oxide (GO), structural and morphologically characterized and applied in the area of environmental remediation. Initially, GO was produced using the modified Hummers method and PS fiber was obtained through electrospinning in horizontal configuration. The composite (PSOG) was formed through the adsorption of GO on the PS fiber and later characterized. The characterization of these materials was carried out through the techniques of X-ray diffraction (XRD), infrared absorption spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetry (TG). Using XRD, FTIR and SEM it was possible to observe that GO was successfully incorporated into the PS fibers. Besides this, through SEM images, it was found that the fibers have uniform morphology. Thermogravimetry showed that the composite is composed of 13% of GO and 87% of PS, both having similar thermogravimetric behaviors. A study of the removal capacity of methylene blue dye by the composite was carried out using ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). UV-Vis results indicated that the composite has an adsorptive capacity of up to approximately 2,3 times greater than pure polystyrene. Through kinetics and adsorption studies it was verified that, for all concentrations analyzed, the dye's removal occurred quickly in the initial 30 minutes and that the balance started to be reached after 120 minutes. Through studies of adsorption isotherms, it was verified from the correlation coefficient that Freundlich model better describes the interaction of PSOG fiber with methylene blue. For the kinetic model, what describes it better is the pseudo-second order model, which indicates that the predominant interaction between the PSOG fiber and the methylene blue dye is chemical in nature.

Keywords: Polystyrene. Electrospinning. Graphene Oxide. Remediation. Composite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Grafeno, um material 2-D que serve de estrutura básica para alótropos de carbono em todas as dimensões. Pode (b) formar um fulereno, (c) ser enrolado na forma de um nanotubo ou (d) ser empilhado formando a grafite.	15
Figura 2 - Esquema da reação de esfoliação química do grafite para obtenção do óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido.	16
Figura 3 - Estrutura química da molécula de azul de metileno	18
Figura 4 - Componentes de um processo de adsorção.....	19
Figura 5 - Modelo de monocamada de Langmuir.	23
Figura 6 - Modelo de Freundlich.....	24
Figura 7 - Fórmula de estrutura do PS.....	26
Figura 8 - Membrana de PS obtida por eletrofiação.....	27
Figura 9 - Eletrofiação na configuração horizontal.....	28
Figura 10 - Banho de gelo e controle da temperatura durante a adição de KMnO_4	38
Figura 11 - Mistura após 6h de agitação constante à temperatura ambiente.....	39
Figura 12 - Suspensão amarelada com material marrom escuro no fundo.....	39
Figura 13 - Óxido de grafeno em suspensão aquosa	40
Figura 14 - Esquema representativo da técnica evaporação do solvente	41
Figura 15 - Filme de óxido de grafeno após secagem.....	41
Figura 16 - Preparação da solução de Poliestireno (PS). Em (a) a solução em agitação e em (b) a solução preparada depositada em uma seringa de 3mL.....	42
Figura 17 - Configuração do processo de eletrofiação.....	43
Figura 18 - Tratamento de plasma da fibra de poliestireno.....	43
Figura 19 - Revestimento do óxido de grafeno na fibra de poliestireno na incubadora refrigerada.....	43
Figura 20 - Fibra de poliestireno revestida pelo óxido de grafeno.....	44
Figura 21 - Espectro de absorção no infravermelho do PS, OG e PSOG.....	46
Figura 22 - Curvas TG do PS, PSOG e OG.	48
Figura 23 - Difratoograma de raios-X do PS, PSOG e OG.....	49
Figura 24 - Ângulo de contato na fibra de PS pura nas amostras (a), (b) e (c).	52
Figura 25 - Ângulo de contato na (a) fibra de PS após tratamento de plasma e (b) fibra de PS revestida por OG.....	52

Figura 26 - Comprovação de caráter em (a) hidrofóbico (fibra de Poliestireno tratada termicamente) e em (b) hidrofílico (fibra de Poliestireno revestida pelo óxido de grafeno tratada termicamente com adição do tratamento de plasma).....	53
Figura 27 - Micrografias obtidas pelo MEV do PS com aumento de (a) 10.000, (b) 20.000 e (c) 30.000 vezes.....	53
Figura 28 - Micrografias obtidas pelo MEV do OG puro com aumento de 1.000 vezes.....	54
Figura 29 - Micrografias obtidas pelo MEV do OG puro com aumento de (a) 100 e (b) 50.000 vezes.....	55
Figura 30 - Comparativo das fibras em PS em (a), e do compósito PSOG em (b) com aumento de 6.000x.....	55
Figura 31 - comparativo das fibras em PS em (a), e do compósito PSOG em (b) com aumento de 20.000x.....	56
Figura 32 - Histograma e curva normal da distribuição da espessura das microfibras.....	57
Figura 33 - Corante azul de metileno e amostras antes dos testes.....	58
Figura 34 - Amostras após os testes adsorptivos.....	59
Figura 35 - Espectros de absorção UV-VIS com concentração de 20ppm.....	59
Figura 36 - Efeito do tempo de interação na porcentagem de remoção de azul de metileno pelas membranas de PSOG para diferentes concentrações iniciais de corante.....	60
Figura 37 - Ajuste linear de dados experimentais para adsorção do azul de metileno em fibras de PSOG usando a pseudo-primeira ordem, a pseudo-segunda ordem e Morris Weber.....	61
Figura 38 - Ajuste dos dados experimentais de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para a adsorção do MB em membranas de PS/OG.....	62
Figura 39 - Membrana de poliestireno antes(a) e após(b) da adsorção de azul de metileno a 40 ppm.....	63
Figura 40 - Membrana de poliestireno revestida por óxido de grafeno antes (a) e após (b) a adsorção de azul de metileno a 40 ppm.....	63
Figura 41 - Antes (a) e após (b) o procedimento de cinética das amostras de 30 ppm.....	64
Figura 42 - Efeito da concentração inicial de azul de metileno sobre a porcentagem (%) e a capacidade de remoção (mg/g) da membrana PSOG.....	65
Figura 43 - Ajuste linear de dados experimentais para adsorção de azul de metileno em membranas de PSGO usando os modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir.....	66
Figura 44 - Ajuste dos dados experimentais de acordo com o modelo de isoterma de Freundlich para a adsorção do azul de metileno em fibras de PSOG.....	67

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVO GERAL	13
1.1.1	Objetivos Específicos	13
2	REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1	GRAFENO.....	14
2.1.1	Grafeno e descontaminação de água	16
2.2	CORANTES	17
2.2.1	Corante azul de metileno	18
2.3	ESTUDO ADSORTIVO.....	19
2.3.1	Cinética de adsorção	20
2.3.2	Equilíbrio de adsorção	22
2.4	POLÍMEROS	25
2.4.1	Poliestireno e fibras poliméricas	25
2.5	PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO.....	27
2.5.1	Parâmetros da solução	28
2.5.2	Parâmetros do processo	30
2.5.3	Parâmetros ambientais	30
2.5.4	Tratamento de Plasma	30
2.6	COMPÓSITOS E ÓXIDO DE GRAFENO.....	31
2.6.1	Estudos de compósitos poliméricos baseados em Óxido de Grafeno e/ou Poliestireno	32
2.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33
2.7.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	33
2.7.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
2.7.3	Difração de Raios X	35
2.7.4	Termogravimetria	36
2.7.5	Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS)	36
2.7.6	Ângulo de contato	37
3	METODOLOGIA	38
3.1	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	38
3.2	MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO DE GRAFENO	41

3.3	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE POLIESTIRENO.....	42
3.4	PREPARAÇÃO DE FIBRAS DE POLIESTIRENO	42
3.5	REVESTIMENTO DA FIBRA DE PS COM O ÓXIDO DE GRAFENO	43
3.6	CARACTERIZAÇÃO	44
4	RESULTADOS	45
4.1	FTIR.....	46
4.2	TERMOGRAVIMETRIA.....	47
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	48
4.4	ÂNGULO DE CONTATO	51
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	53
4.6	TESTES DE ADSORÇÃO	57
4.6.1	Cinética	60
4.6.1.1	Cinética de Adsorção	61
4.6.2	Equilíbrio	64
4.6.2.1	Isotermas de Adsorção	65
4.6.3	Comparativo com estudos anteriores.....	67
5	CONCLUSÃO	69
5.1	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	69
	REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

Com a elevada produção de corantes para aplicação em alimentos, remédios, cosméticos, pigmentação, um grande volume de água tingida é descartada diretamente no meio ambiente. A maioria dos corantes são de estrutura complexa e difícil de ser biodegradado. Um dos corantes mais comuns de ser utilizado no cotidiano é o azul de metileno, o qual pode causar danos ao corpo humano e as demais espécies (WU *et al.*, 2019).

Neste cenário, alguns tratamentos de água surgiram, entre eles a adsorção, a qual possui vantagens potenciais no tratamento de águas residuais de corantes devido ao seu baixo custo, facilidade de operação e proteção ambiental (DE LUNA *et al.*, 2014).

No entanto, é provável que alguns dos métodos de separação atuais se tornem obsoletos nos próximos anos (GUPTA *et al.*, 2012) devido à crescente demanda por água de alta qualidade que deve ser obtida a custos mais baixos e pelo uso de métodos que consomem menos energia (QU *et al.*, 2012). A nanotecnologia tem a promessa de fornecer novos materiais que possam ser usados para resolver esses problemas, permitindo o aprimoramento dos métodos atuais de purificação e a criação de processos inovadores de remediação de águas residuais (SMITH; NIE, 2009). Devido ao seu tamanho intrínseco, as nanoestruturas e microestruturas possuem alta área superficial e exibem propriedades novas quando comparadas às de materiais equivalentes (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

Uma abordagem alternativa envolve o uso de membranas constituídas por fibras com nano/microestruturas quimicamente ativas, a qual seu uso melhora significativamente a capacidade de remoção. A propriedade mais atraente do uso de membranas é que elas podem incorporar facilmente materiais nanoestruturados, oferecendo uma alta área de superfície por peso e fácil conformidade com diversas formas finais desejadas (GORZA *et al.*, 2018).

As membranas poliméricas aparecem como um dos materiais mais promissores para uso em novas tecnologias de tratamento de água. A eletrofiação é uma das técnicas para produzir fibras poliméricas micro e nanoestruturadas que merece atenção especial por permitir a preparação de novos tipos de materiais que podem ser usado em processos aprimorados de remediação de água (KUMAR *et al.*, 2014).

A eletrofiação, ou *electrospinning*, é uma técnica baseada em um fenômeno eletrohidrodinâmico capaz de formar fibras, as quais variam desde a escala micrométrica até a nanométrica, a partir de soluções de natureza polimérica. Devido a sua capacidade de obter materiais com propriedades interessantes para diferentes aplicações, como filtros e sensores, esta técnica vêm chamando a atenção do meio científico e da indústria, ocorrendo um aumento

exponencial no número de pesquisas relacionadas a este tema a cada ano (PERSANO *et al.*, 2013).

O poliestireno é um polímero conhecido pelo seu baixo custo, alta resistência química e hidrofobicidade. Sua propriedade hidrofóbica traz alta eficiência em remover muitos tipos de solventes ou óleos orgânicos da água em geral (ISIK; DEMIR, 2018).

Já o óxido de grafeno é um importante material que possui grande capacidade de adsorver uma variedade de íons metálicos (GENG *et al.*, 2019), bem como diversos corantes orgânicos (WANG *et al.*, 2019). Este material é derivado do carbono que mantém suas propriedades únicas de superfície e estrutura em camadas, apesar de sua oxidação intensa. A introdução de um grande número de grupos contendo oxigênio, como grupos epóxi, grupos hidroxila, grupos carbonila e grupos carboxila na superfície, não apenas tornam o óxido de grafeno estável como também fornecem a possibilidade de preparar um material compósito aprimorado (SITKO, 2013).

Desta forma, as fibras de poliestireno revestidas por óxido de grafeno mostram-se promissoras, devido a sua capacidade adsortiva na área da remediação ambiental, podendo atuar como mantas de filtração de corantes ou metais pesados, além das fibras poderem ser usadas na área de sensores.

1.1 OBJETIVO GERAL

Preparar, através da eletrofição, e caracterizar fibras de poliestireno, revesti-las com óxido de grafeno e aplicá-las à remediação de meios aquosos.

1.1.1 Objetivos Específicos

- a) Sintetizar fibras de poliestireno através da eletrofição;
- b) Sintetizar o óxido de grafeno através do Método de Hummers modificado;
- c) Recobrir as membranas com o óxido de grafeno;
- d) Caracterizar o compósito através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Termogravimetria;
- e) Realizar testes adsortivos com o corante azul de metileno;
- f) Elaborar modelagem matemática para obter as isotermas de Langmuir e Freundlich e as modelagens cinéticas de primeira e segunda ordem e Morris-Weber.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão de literatura sobre os conceitos necessários para o entendimento do óxido de grafeno e suas propriedades e também do poliestireno, além de outros pontos fundamentais para a compreensão do contexto no qual o presente trabalho está inserido.

Inicialmente, serão abordados o grafeno e seus derivados, com destaque para o óxido de grafeno e suas aplicações. Também será discutido sobre nanocompósitos de poliestireno revestidos por óxido de grafeno, sua aplicação, o processo de eletrofiação que dá origem às nano e microfibras e, por fim, às técnicas de caracterização que foram utilizadas durante a pesquisa.

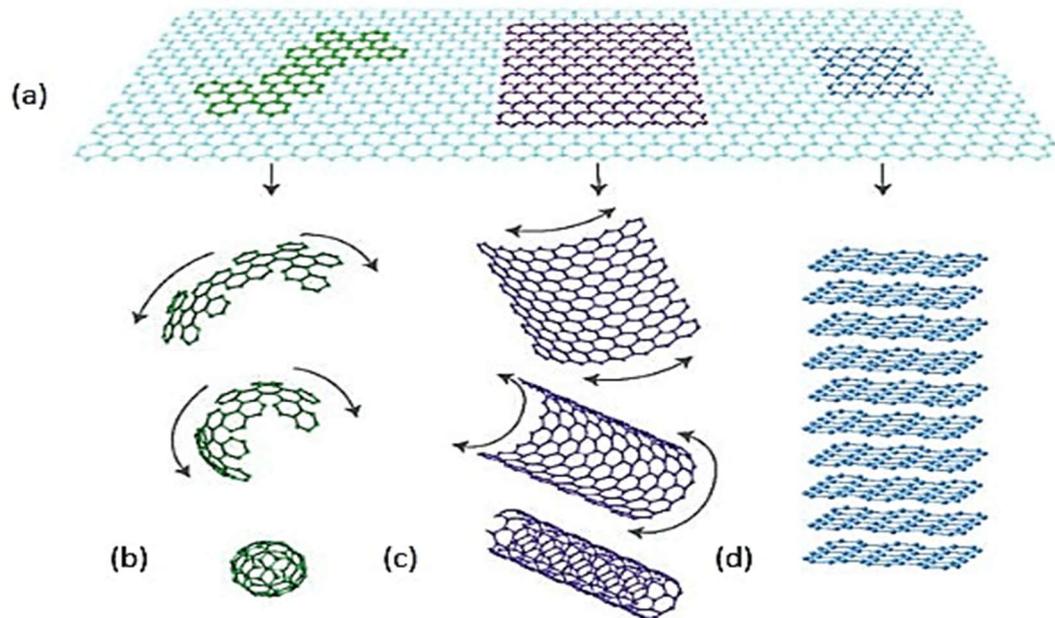
2.1 GRAFENO

O carbono é conhecido pela sua versatilidade, por ser encontrado tanto na forma de grafite como na de diamante. Contudo, após aproximadamente 220 anos, o carbono foi apresentado em formas ainda mais interessantes, como os fulerenos, nanotubos e grafeno (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). Este foi descoberto em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester e que resultou o Nobel de Física em 2010 (GEIM; NOVOSELOV, 2010) e tem atraído uma grande atenção nos últimos anos por conta de suas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas excepcionais (POTTS *et al.*, 2011).

A palavra grafeno foi originada através da junção de grafite com o sufixo “eno” devido à dupla ligação existente. Compõe-se de uma única camada plana de átomos de carbono em células hexagonais com átomos hibridizados na forma sp^2 , originando um elétron livre na sua última camada (SUN, 2011). Este material e seus derivados são atraentes em termos de variedade de aplicações, como catálise, entrega de medicamentos, armazenamento de energia, sensores e dispositivos de conversão (bateria, fotovoltaica) (YADAV; LOCHAV, 2019).

Para obter o grafeno, o grupo da Universidade de Manchester recorreu a um método simples, utilizando uma fita adesiva comum, um lápis e aplicando um processo de esfoliação mecânica. Este material é o elemento estrutural mais básico de alguns alótropos do carbono, sendo referência para estas outras formas do carbono, mostrado na Figura 1 abaixo: (NOVOSELOV, 2007).

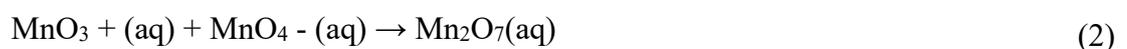
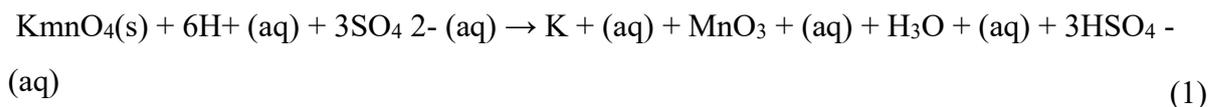
Figura 1 - (a) Grafeno, um material 2-D que serve de estrutura básica para alótropos de carbono em todas as dimensões. Pode (b) formar um fulereno, (c) ser enrolado na forma de um nanotubo ou (d) ser empilhado formando a grafite



Fonte: NOVOSELOV, 2007.

Já o óxido de grafeno é comum de ser obtido através do método de Hummers modificado (YU, WANG, CHEN, 2016), a partir do grafite, alótropo de carbono que apresenta uma estrutura cristalina formada por camadas mantidas por forças intermoleculares fracas (OLIVEIRA, 2016).

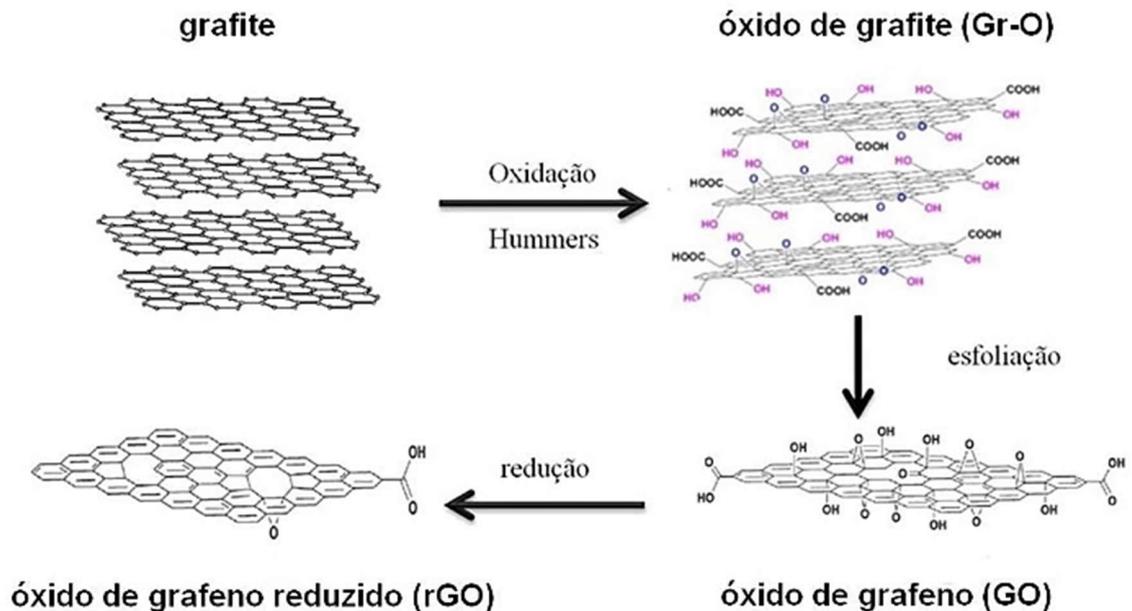
A oxidação do grafite ocorre pelo tratamento de grafite em pó em uma solução de H_2SO_4 concentrada, contendo KMnO_4 (Equação 1). Nesta reação o KMnO_4 é facilmente convertido em Mn_2O_7 (Equação 2) que é um dos oxidantes mais eficientes utilizados para a obtenção do óxido (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Nesta etapa, átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 e vários grupos funcionais oxigenados, como carbonilas, carboxilas, hidroxilas e epoxilas, são adicionados à estrutura do material (HUMMERS, OFFEMAN, 1958).



Após a obtenção do óxido de grafite, este é disperso através da separação de suas folhas bidimensionais, usualmente através de técnicas sonoquímicas e microondas, onde o produto

final consiste em dispersões de óxido de grafeno (DOMINGUES, 2013). O esquema é mostrado na Figura 2 abaixo:

Figura 2 - Esquema da reação de esfoliação química do grafite para obtenção do óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido



Fonte: Domingues, 2013.

Por fim, o óxido de grafeno é termicamente reduzido produzindo óxido de grafite reduzido (YADAV; LOCHAB, 2019). Este pode ser obtido em dispersões na forma sólida (pó) ou na forma de filme (DOMINGUES, 2013).

Este método possui vantagens como a elevada eficiência do processo de esfoliação, o uso de um intercalante não tóxico, a capacidade de produção em grande quantidade para fins industriais (COSTA *et al.*, 2014) e por ser eficiente e simples (CHEN *et al.*, 2009). Diferentemente do grafeno, o óxido de grafeno é um material de carbono hidrofílico não condutor (KUDUS *et al.*, 2019).

Os materiais bidimensionais (2D) estão se destacando por conta de suas propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas extraordinárias (CAPLINS; KELLER, 2019).

2.1.1 Grafeno e descontaminação de água

O planeta está enfrentando a carência de água potável devido a poluição causada por diversas atividades industriais. De diversificados poluentes, uma classe bastante abordada é a

de corantes e pigmentos, que é encontrada facilmente em indústrias de papel, pintura e têxtil (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2019).

Juntamente com outras espécies químicas, um quinto da poluição da água do mundo corresponde a corantes. E, quando seu descarte do meio ambiente ocorre de forma incorreta, sem o devido tratamento, é resultado em alterações da cor da água, redução de penetração da luz solar, oxidação do sistema aquoso; impactando o sistema hídrico (FRAGA *et al.*, 2018).

Para abordar os problemas ambientais citados, a evolução da nanotecnologia através da utilização de nanomateriais de carbono avançados cresceu consideravelmente (KANJWAL; LO; LEUNG, 2019).

Os materiais à base de carbono, como grafite, nanotubo de carbono e fulereno, consistem em uma estrutura única com multicamadas, demonstrando ter excelentes propriedades (ZELECHOWSKA *et al.*, 2017). Além disso, derivados de grafeno, como o óxido de grafeno, que possuem grupo rico em oxigênio, são amplamente estudados em muitas áreas de pesquisa, chamando atenção para a área de remediação, por sua avantajada área superficial (ROHAIZAD *et al.*, 2020).

O grafeno e seus derivados são materiais que têm sido mais usados como adsorventes (GUO *et al.*, 2015). Estes são atraentes pela capacidade de se combinar com diferentes polímeros e obter adsorventes mais seletivos (LI *et al.*, 2012).

2.2 CORANTES

Os corantes são compostos orgânicos que proporcionam cor a um determinado substrato após fixação (CAO *et al.*, 1999) e possuem características fundamentais como: elevado grau de fixação, estabilidade quando exposto à luz, resistência ao processo de lavagem (CARREIRA, 2006), maior faixa de coloração e melhor condição em termos de preço (KORZUN *et al.*, 2019).

Estas substâncias possuem grupos cromóforos e auxocromos, sendo o primeiro responsável pela coloração e o segundo pela solubilidade do composto em água (LI *et al.*, 2018). Os auxocromos possibilita a solubilidade e intensidade das cores podendo ser doadores ou receptores de elétrons. Já os cromóforos geralmente estão ligados ao conjunto de anéis aromáticos (MARTINEZ SUAREZ, 2017).

Diversas indústrias utilizam corantes na composição de seus produtos, como na fabricação de têxteis, fármacos, papel, borracha, plásticos e alimentos (CINELLI *et al.*, 2017; PRASAD *et al.*, 2018). Os corantes têm a sua remoção dificultada pelos tratamentos convencionais devido a sua resistência à biodegradação e alta estabilidade química

(NIDHEESH *et al.*, 2018), sendo necessárias técnicas eficazes para a sua degradação e requisitos mais rigorosos para a remoção de corante (FENG *et al.*, 2020).

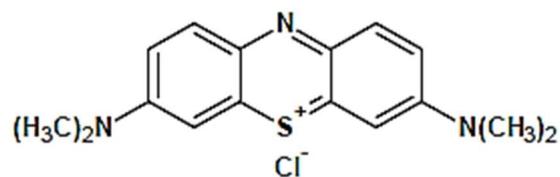
Na indústria de alimentos, diversos tipos de corantes são utilizados em grande escala pela produção de relevantes produtos alimentícios, que estão presentes diariamente na mesa do consumidor. A cor gerada pelo corante, possui o objetivo de intensificar ou substituir corantes naturais presentes em produtos alimentícios. Sendo a cor uma das principais características de um alimento, esse atributo aumenta as expectativas em relação às demais características sensoriais, elevando a qualidade do produto (CORRADINI, 2018; JIAO *et al.*, 2016; ZOU *et al.*, 2016). São exemplos de corantes alimentícios: amaranço, ponceau 4R, vermelho 40, azorrubina, amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo (BARBOSA, 2019).

Na fabricação de têxteis em produções com elevados volumes de água há coloração intensa e toxicidade devido à presença de corantes dissolvidos. Assim, o processo têxtil também é conhecido por ser uma das atividades potencialmente poluidoras, devido à degradação de recurso natural (PINHEIRO, 2011), sendo o azul de metileno um corante responsável por uma parcela importante da poluição neste segmento (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

2.2.1 Corante azul de metileno

O corante azul de metileno foi descoberto no ano de 1876 por Heinrich Caro e, segundo a IUPAC, possui a nomenclatura 3,7-bis (dimetilamino) cloreto de fenazatiônio, e composição química $C_{16}H_{18}ClN_3S$. É classificado como um corante orgânico, citológico, solúvel em água, catiônico (ARVAND *et al.*, 2003; SCOTTI *et al.*, 2006). A exposição ao azul de metileno pode prejudicar a saúde através do aumento do batimento cardíaco, náuseas, vômitos, dor de cabeça e necrose do tecido humano (OLIVEIRA *et al.*, 2013), além de causarem poluição hídrica grave (ZENG *et al.*, 2011). Sua estrutura é mostrada na Figura 3 abaixo:

Figura 3 - Estrutura química da molécula de azul de metileno



Fonte: Martinez Suarez, 2017.

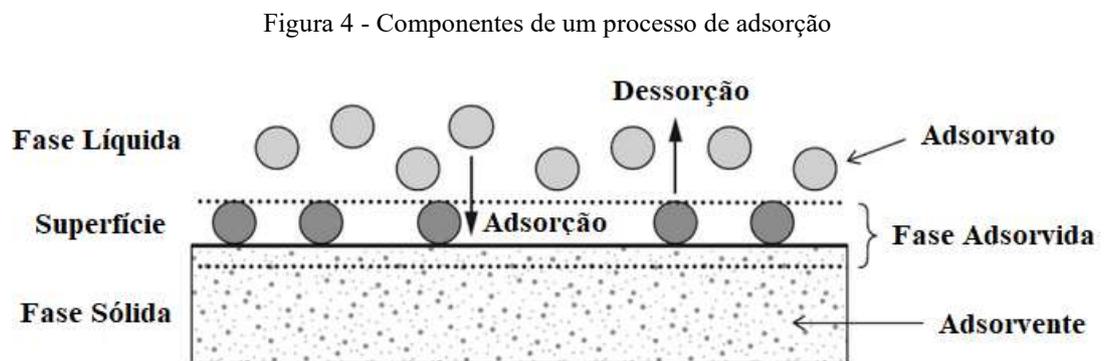
Além do azul de metileno, são previstos que sejam consumidos dez mil corantes e pigmentos diferentes anualmente, representando um consumo anual de aproximadamente 700.000 toneladas no mundo e 26.500 toneladas apenas no Brasil (SILVA *et al.*, 2014). Necessitando, assim, de alternativas para combater a poluição causada pelos mesmos.

2.3 ESTUDO ADSORTIVO

Dentre as técnicas de remoção, a adsorção chama atenção por ser um método eficiente no tratamento de efluentes, de fácil operação e baixo custo, sendo empregadas nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008).

O processo adsortivo é mostrado na Figura 4, no qual o material sólido onde ocorrerá a adsorção é conhecido por adsorvente, enquanto que as espécies que serão adsorvidas são conhecidas como adsorvatos. Já a dessorção acontece quando há a alteração das condições do meio líquido, como por exemplo o pH e a temperatura, e o material adsorvido poderá se desprender da superfície, retornando para a fase líquida (WORCH, 2012).

No processo de extração, o adsorvente deve apresentar alto desempenho de adsorção e dessorção, o que aumenta significativamente a aplicabilidade e reduz os custos gerais (CHE *et al.*, 2017).



Fonte: Adaptado de Worch, 2012.

Vários adsorventes, tais como carvão ativado (YANG *et al.*, 2015), óxidos metálicos (SALEH; GUPTA, 2011), óxido de grafeno e zeólitos (ROBATI *et al.*, 2016), têm sido utilizados para remediação de corantes em meio aquoso.

O óxido de grafeno chama atenção por possuir grupos funcionais de epóxi e hidroxila, que interagem com materiais orgânicos e inorgânicos por conta de interações covalentes e não covalentes. Além disso, ele se dispersa melhor em meio aquoso do que o grafite (AZIZI, 2019).

2.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é indicada como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, que envolve a transferência de massa de um ou mais componentes compreendido em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais se deslocam através de macroporos até as regiões mais interiores da partícula. Esta transferência de massa ocorre por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Assim, o mecanismo da adsorção de corantes sobre os adsorventes pode envolver as seguintes etapas:

- Adsorção nos sítios da superfície externa;
- Difusão das moléculas da superfície para o interior do sólido até o sítio de adsorção;
- Difusão das moléculas de corante em solução para a superfície externa do sólido (adsorvente);
- Adsorção das moléculas nos sítios ativos disponíveis na superfície interna (YAGUB *et al.*, 2014).

Para a obtenção do percentual de remoção e da capacidade adsortiva, é indispensável o entendimento das fórmulas de percentual de remoção (%) e capacidade de adsorção (q), respectivamente:

$$(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (4)$$

onde C_0 é a concentração inicial (mg. L^{-1}), C é o estado de equilíbrio ou concentração final (mg. L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g) (FRAGA *et al.*, 2018).

O estudo da cinética e da termodinâmica no processo de adsorção é fundamental na indústria, sendo necessária a investigação desse processo para síntese de adsorventes (EZZATI, 2020).

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente. Estes são matematicamente mais práticos se comparados aos

fenomenológicos. Os modelos propostos devem proporcionar um bom ajuste aos dados experimentais e também perspectivas sobre os mecanismos de adsorção, ou seja, devem prever o comportamento do processo estudado, para que sejam determinados os parâmetros necessários (LAZARIDIS; KARAPANTSIOS; GEORGANTAS, 2003).

Muitas equações foram desenvolvidas para estudar a termodinâmica da adsorção em interfaces sólido-solução e sólido-ar. Modelos cinéticos foram propostos para o processo de adsorção, como: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, pseudo-terceira ordem, modelo de Elovich, entre outros (EZZATI, 2020).

A equação cinética da pseudo-primeira ordem, criada por Lagergren em 1898, é bastante utilizada na adsorção de corantes e está relacionada a processos físicos, onde a variação da taxa de adsorção em relação ao tempo como função da capacidade adsortiva é dada na forma:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303t} \quad (5)$$

onde q_e e q_t são as quantidades de soluto adsorvido no equilíbrio e em um instante t (mg/g), respectivamente e k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}) (LAGERGRENN, 1898).

O modelo cinético da pseudo-segunda ordem exposto por Ho e McKay em 1999 está relacionado com a adsorção química, ou seja, processo onde ocorre o compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato. A equação que descreve este modelo é dada por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

na qual q_e e q_t são a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio e em um instante t (mg/g), respectivamente e k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem (min^{-1}) (HO; MCKAY, 1999).

Por fim, o modelo cinético de Morris-Weber foi apresentado por Walter Weber e J. Carrell Morris em 1963. Este modelo admite que o processo adsortivo ocorre por meio de difusão do soluto através dos poros de um dado material. A equação que define o modelo é definida por:

$$q_t = k_{id}t^{0,5} + C \quad (7)$$

na qual C e K_{id} (min^{-1}) são constantes de velocidade de difusão intrapartícula, q_t é a quantidade de soluto adsorvida em um determinado tempo t (WEBER; MORRIS, 1963) Neste trabalho foram aplicados diferentes modelos de isoterma e de cinética para o estudo de adsorção do corante azul de metileno na fibra de PSOG.

2.3.2 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é essencial para obtenção de informações relevantes para análise de um processo de separação por adsorção. Quando um adsorvente entra em contato com um líquido contendo adsorvato (soluto adsorvível), a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Ou seja, quando o adsorvato entra em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Neste momento é dito que o sistema atingiu o equilíbrio e a capacidade adsorptiva (q_e) é terminada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A cinética de equilíbrio é essencial para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes pois é possível determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção, conhecendo algumas informações básicas do sistema (OLIVEIRA, 2016).

Um dos adsorvatos mais comuns de ser aplicado nos testes de cinética e equilíbrio é o azul de metileno, pois é um corante bastante utilizado em meio aquoso por diferentes indústrias (têxtil, papel, plástico, couro, entre outras) e que vem sendo estudado (KUNZ *et al.*, 2002).

Já o óxido de grafeno é comumente utilizado como adsorvente pelo fato de possuir em sua superfície grupos funcionais que podem ser utilizados como locais de ancoragem para a ligação com contaminantes, tornando-se um potencial material (WANG *et al.*, 2015).

O método da adsorção vem sendo muito usado no tratamento desses efluentes corados devido a sua fácil operação e baixo custo; esta técnica se baseia na remoção desses contaminantes pela interação entre o corante com algum material adsorvente (GONÇALVES *et al.*, 2007).

A primeira etapa da adsorção é comumente afetada pela agitação e pela concentração do adsorvato. Um aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de adsorção em equilíbrio. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. A velocidade de adsorção pode ser afetada

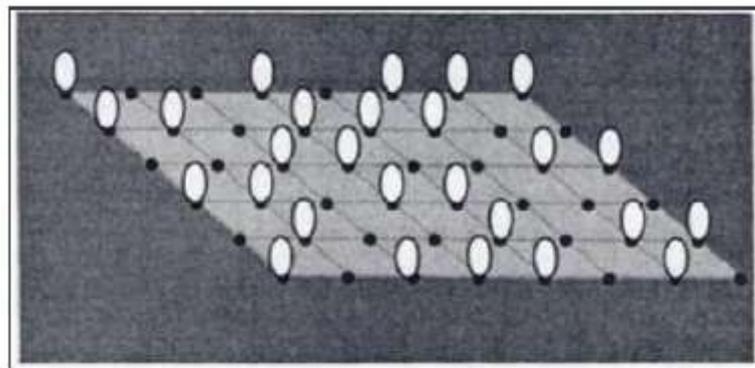
pela concentração inicial do adsorvato, agitação, temperatura, pH, força iônica, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As isotermas, ou ainda curva de equilíbrio higroscópico, consistem em modelos matemáticos que são capazes de expressar a relação entre o corante azul de metileno (adsorvato) e a fibra de poliestireno revestida pelo óxido de grafeno (adsorvente) (SANTOS *et al.*, 2020).

Para também investigar como ocorrem os mecanismos de interação entre o azul de metileno e a fibra PSOG, estudou-se como a adsorção desse sistema seria descrita pelos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich.

No modelo de Langmuir, o mesmo presumiu a adsorção de um gás ideal sobre uma superfície, e considerou que o gás seja adsorvido a diferentes locais na superfície do sólido. Em razão desta análise, o modelo é também conhecido como modelo de monocamada e descreve a adsorção em superfícies homogêneas. Como pode ser verificado na Figura 5 abaixo, os pontos pretos representam os sítios de adsorção e as elipses brancas as moléculas adsorvidas.

Figura 5 - Modelo de monocamada de Langmuir



Fonte: Adaptado de MASEL, 1996.

Após análise do sistema, ele apresentou alguns pressupostos em relação ao seu modelo:

- As moléculas não interagem umas com as outras;
- A energia de adsorção é a mesma em todos os locais;
- Cada local pode acomodar apenas uma molécula (monocamada);
- As moléculas são adsorvidas em locais definidos na superfície do adsorvente (FAUST, 2013).

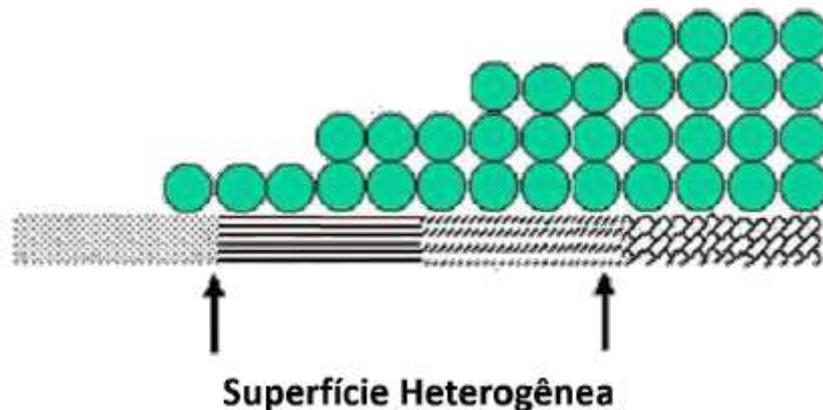
A equação de Langmuir é apresentada como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (8)$$

Onde C_e (mg/L) representa a concentração de azul de metileno no estado de equilíbrio, q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção do azul de metileno, b (L/mg) é a constante de Langmuir, q_m (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção do azul de metileno (DAMASCENO; SILVA; ARAÚJO, 2020).

Já no modelo de Freundlich, ele apresentou uma relação entre a quantidade de gás adsorvido por unidade de massa de adsorvente e pressão a uma determinada temperatura. Neste modelo a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas, ou seja, mais de uma molécula pode estar em um único sítio e a adsorção ocorre em configuração de multicamada, como pode ser observado na Figura 6 (FAUST, 2013). Além do que, as energias dos sítios de adsorção podem ser distribuídas exponencialmente, diferentemente do modelo de Langmuir que assume que as energias são distribuídas uniformemente.

Figura 6 - Modelo de Freundlich



Fonte: Adaptado de BASHIRI; OROUJI, 2015.

A equação de Freundlich é apresentada como:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

Onde q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção do azul de metileno, KF e n são constantes de Freundlich e C_e (mg/L) representa a concentração de azul de metileno no estado de equilíbrio (DAMASCENO; SILVA; ARAÚJO, 2020).

2.4 POLÍMEROS

Os primeiros humanos tiveram acesso a um grupo limitado de materiais, os que encontramos naturalmente: pedra, madeira, argilas, pele, entre outros. Ao decorrer do tempo, eles descobriram métodos para fabricação de novos materiais, que tinham propriedades superiores áqueles naturais. Nos últimos anos, foram desenvolvidos dezenas de milhares de materiais diferentes, com características específicas as quais atendem a necessidade da sociedade moderna (CALLISTER, 2013).

Os polímeros naturais, derivados de animais e plantas, por exemplo borracha, lã, seda, couro e madeira, têm sido utilizados há muitos séculos. Através da pesquisa científica foi possível a determinação das estruturas moleculares deste tipo de material, desenvolvendo inúmeros polímeros, que são sintetizados através de moléculas orgânicas pequenas (CALLISTER, 2013). Borrachas sintéticas, plásticos e fibras sintéticas, revolucionaram o desenvolvimento dos setores têxteis, automotivos, eletro-eletrônicos, de embalagens, da medicina, entre outros (HAGE, 1998).

Conhecidos pela sua facilidade e baixo custo de processamento, os materiais poliméricos se tornaram presentes na vida cotidiana. Na indústria elétrica, os polímeros foram utilizados com a finalidade de substituir os isolantes feitos a base de papel. Por serem leves, isolantes por conta de sua corrente elétrica e baratos, sua aceitação foi excelente (ZOPPI; PAOLI, 1993). Os polímeros passaram a concorrer com outros materiais condutores em diversas aplicações, como: fabricação de eletrodos no uso de baterias recarregáveis, sensores para gases e líquidos, transdutores para área de robótica, recobrimento de fibras, dispositivos eletroluminescentes, entre outros (MEDEIROS *et al.*, 2012).

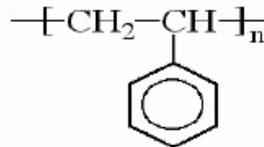
2.4.1 Poliestireno e fibras poliméricas

O poliestireno (PS) é um dos termoplásticos mais consumidos no mercado plástico, por conta de sua boa processabilidade, baixo custo, rigidez e transparência. (TRINDADE, 2016). Sua principal desvantagem é a baixa resistência, sendo um material quebradiço (BEZERRA, 2015). Possui comportamento amorfo, na qual as cadeias poliméricas ficam dispostas de forma aleatória, enrolada e desordenada (BORRELY, 2002).

É formado pela polimerização do estireno, que é um produto obtido a partir do petróleo, embora também possa ser encontrado em plantas e frutos. O estireno foi descoberto em 1839 pelo farmacêutico alemão Eduard Simon que o destilou a partir de uma resina vegetal e o denominou de estírol. Em 1920 o químico alemão Hermann Staudinger observou que a resina

obtida por Simon era formada por longas cadeias de estírol. Assim, Staudinger criou o conceito de moléculas gigantes, conhecidas como “macromoléculas” e considerando então que o poliestireno era um aglomerado de cadeias de estireno, possuindo elevada massa molar (FERREIRA, 2004).

Figura 7 - Fórmula de estrutura do PS



Fonte: FERREIRA, 2004.

Inúmeros estudos mostram que fibras de poliestireno obtidas por eletrofiação possuem aplicações interessantes na área da engenharia (BAKER *et al.*, 2006), filtração (SHIN, 2006), sensores (AUSSAWASATHIEN; SAHASITHIWAT; MENBANGPUNG, 2008), materiais compósitos (SIHN *et al.*, 2008).

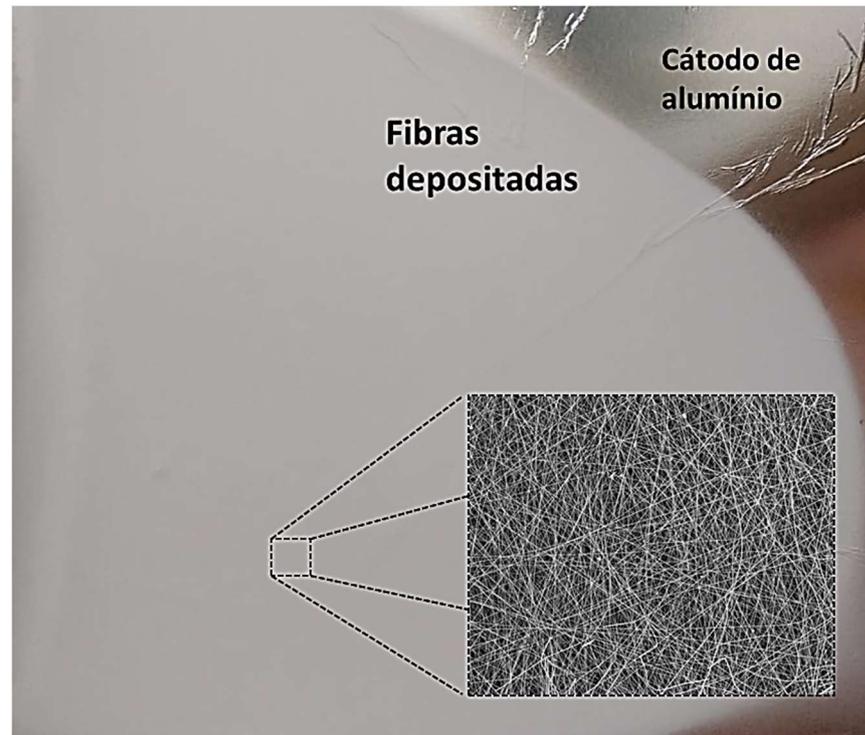
Espera-se que a morfologia das fibras de poliestireno desempenhe um papel importante nas propriedades físicas e mecânicas do produto final a ser usado de acordo com sua determinada aplicação. Desta forma, a obtenção de membranas uniformes é essencial para sua utilização (UYAR; BESENBACHER, 2008).

Membranas são finas camadas, muito utilizadas como barreiras no processo de separação e filtração, liberando a passagem de algumas espécies e limitando a de outras. Em sua maioria, as membranas sintéticas são preparadas a partir de materiais poliméricos com características físicas e químicas das mais variadas (AMADO, 2006).

Estas membranas sintéticas surgem como uma tentativa de imitar as membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Geralmente, são produzidas a partir de materiais poliméricos com características físicas e químicas variadas. Membranas de materiais orgânicos também são produzidas, possuindo vida útil maior e facilidade de limpeza, porém são mais caras do que as poliméricas (HABERT, 2006).

Estas membranas são produzidas através da eletrofiação, como mostrado na Figura 8, em tamanho micrométrico, e, além de utilizá-las para filtração, também podem ser utilizadas como sensores (KALANTARI, 2018).

Figura 8 - Membrana de PS obtida por eletrofiação



Fonte: A Autora, 2020.

2.5 PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

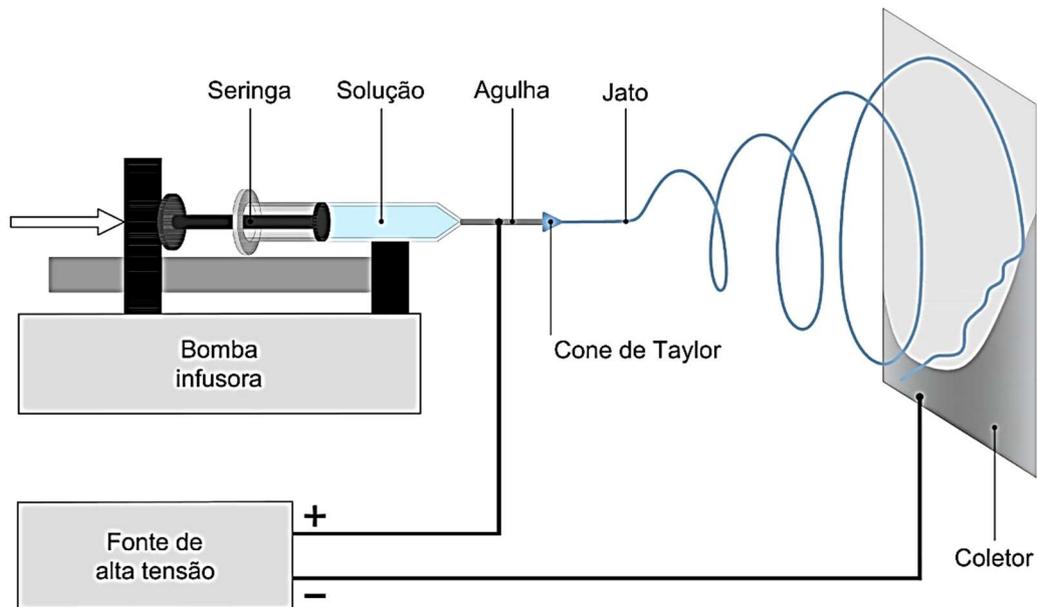
Produzidas a partir da eletrofiação, nanofibras apresentam vantagens, como: alta área superficial, flexibilidade para uma gama de variedades de formas e tamanhos, e a capacidade de controlar a composição de nanofibras para alcançar os resultados esperados a partir de suas propriedades (SALLES, 2013).

A eletrofiação é um processo eficiente para fabricação de micro e nanofibras cerâmicas (KAKIAGE; ODA, 2019) contínuas pela força elétrica. A formação de nanofibras se dá através do alongamento de um jato viscoelástico derivado de uma solução polimérica. A eletrofiação, como mostrada na Figura 9 abaixo, é composta por uma fonte de alta tensão, tubo capilar com uma agulha de pequeno diâmetro e uma placa condutora. Durante o processo, quando a alta tensão é fornecida, a gota da solução do polímero na ponta da agulha deforma-se em uma forma de cone as forças eletrostáticas (LONG *et al.*, 2019).

Um eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão é inserido na solução polimérica contida em um tubo capilar (agulha). De início, a solução é mantida pela sua tensão superficial na forma de uma gota na extremidade do capilar. Com o aumento da tensão elétrica, a superfície da gota se expande para formar um cone, conhecido como cone de Taylor. Quando as forças eletrostáticas superam a tensão superficial, é ejetado um jato carregado da solução na

extremidade do cone. Durante o trajeto do jato, o solvente evapora e o polímero solidifica-se, formando uma manta nanofibrilica que se deposita em um coletor metálico com aterramento (GUERRINI *et al.*, 2006).

Figura 9 - Eletrofiação na configuração horizontal



Fonte: A Autora, 2020.

Embora o princípio de funcionamento da eletrofiação seja simples (SILL; RECUM, 2008), é fundamental o estudo dos parâmetros utilizados no processo de eletrofiação para controlar morfologia e espessura das fibras, e conseqüentemente, suas propriedades. Assim, a técnica de eletrofiação depende de diversos parâmetros, os quais tem papel relevante no processo de formação das nanofibras, permitindo que as dimensões e propriedades sejam ajustadas (JÚNIOR; ÁVILA; TRIPLETT, 2013). Os parâmetros são classificados em: parâmetros da solução, parâmetros do processo e ambientais (HUANG *et al.*, 2004).

2.5.1 Parâmetros da solução

Os parâmetros da solução, conhecidos como viscosidade, tensão superficial e condutividade elétrica influenciam diretamente na geometria e na morfologia das nanofibras. Estes parâmetros estão relacionados com as propriedades físico-químicas dos polímeros (COSTA *et al.*, 2012).

Quando a viscosidade da solução é muito baixa, pode ocorrer formação de micro gotas, ao invés do jato fibroso. Outra consequência, como as ligações de cadeia polimérica geralmente

são de menor intensidade nessa condição, há uma maior chance de obter fibras onduladas, ao invés de lisas, (KULKARNI; BAMBOLE; MAHANWAR, 2010) e de não haver material suficiente no jato e emaranhado adequado para formação da fibra. Fibras com diâmetro maior e mais uniformes são formadas quando há um aumento na viscosidade. Porém, estando muito alta, pode haver obstrução da agulha ou a bomba não ter a potência necessária para bombear a solução (KULKARNI; BAMBOLE; MAHANWAR, 2010; COLLINS *et al.*, 2012).

A tensão superficial refere-se á tensão existente na camada superficial de um fluido. Quando a solução se encontra num estado de equilíbrio, as moléculas no interior da solução são solicitadas igualmente em todas as direções pelas forças de atração das moléculas adjacentes. Em consequência desta interação conjunta destas forças, há uma tensão na superfície que faz a mesma se comportar como uma membrana elástica. (Moore, 1976). No processo de eletrofiação, as cargas da solução polimérica devem ser altas para superar a tensão superficial da solução. Quando alta, a tensão superficial de uma solução inibe o processo de eletrofiação por conta da instabilidade dos jatos e a geração de gotas pulverizadas (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

A condutividade de uma solução é conhecida pela capacidade de movimento dos íons H^+ presentes na solução ou ainda, pela facilidade com que a solução é capaz de conduzir uma corrente elétrica (MOORE, 1976). Condutividade elétrica da solução é definida pelo tipo de polímero, do solvente utilizado e da disponibilidade de sais ionizáveis. Verifica-se que, geralmente, o aumento da condutividade elétrica da solução reduz e uniformiza o diâmetro das fibras e, ao mesmo tempo, diminui o número de defeitos. Mas, com a diminuição da condutividade elétrica da solução, há o alongamento insuficiente do jato pela força elétrica para produção de fibras uniformes e livres de grânulos (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

2.5.2 Parâmetros do processo

A vazão da solução determina a quantidade de solução disponível para a eletrofição. Geralmente, o aumento da vazão favorece o aumento do diâmetro da fibra. Mas, vazões elevadas também podem provocar fibras defeituosas, devido á elevada quantidade de solvente que deve evaporar antes de alcançar a placa coletora. O impacto da vazão é também percebido na morfologia das fibras, podendo formar fibras achatadas, ao invés de fibras com secção circular (MEGELSKI *et al.*, 2002). O êxito da eletrofição depende do equilíbrio deste parâmetro, já que quantidades insuficientes ou excessivas impossibilitam a sua realização (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Tensões mais elevadas provocam um maior alongamento da solução devido ás maiores forças eletrostáticas no jato, assim como um forte campo elétrico, e estes efeitos provocam a uma redução no diâmetro da fibra e rápida evaporação do solvente (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Para que dê tempo do solvente evaporar antes de atingir a placa coletora, é fundamental uma distância mínima entre a placa coletora e a agulha, além de um valor máximo afim de que o campo elétrico estabilize o cone de Taylor, assim como a formação de nanofibras. Quando esta distância é muito próxima ou muito distante, pode haver a presença de grânulos ao invés de fibras (SILL; RECUM, 2008; KULKARNI; BAMBOLE; MAHANWAR, 2010; COSTA *et al.*, 2012).

2.5.3 Parâmetros ambientais

Os parâmetros ambientais que podem afetar a técnica estão sujeitos ás condições atmosféricas. Estes parâmetros podem ser controlados a partir da utilização de um bom aparelho de ar condicionado, funcionando adequadamente, visto que o aumento da temperatura diminui o diâmetro das fibras eletrofiadas, em consequência do aumento da taxa de evaporação do solvente (PHAM; SHARMA; MIKOS, 2006).

A umidade relativa do ar também é um fator importante, pois é responsável pelo surgimento de poros circulares na superfície das fibras quando a umidade atinge valores maiores que 60% (CHRONAKIS, 2010).

2.5.4 Tratamento de Plasma

Esta técnica é conhecida por ser um método de modificação de superfície, a qual é capaz de tornar a superfície mais hidrofílica através da introdução de grupos funcionais polares e

elevando a rugosidade da superfície. O plasma gerado pela ionização dos gases pode produzir íons negativos, positivos, partículas neutras e radicais livres (MARASCU *et al.*, 2018).

Dentre os tipos de plasma, o de ar se destaca por ser econômico, possuir alta eficiência e flexibilidade, e por poder ser conduzido em condições atmosféricas. Sua aplicação é cada vez mais comum em fibras poliméricas (COOLS *et al.*, 2018).

O tratamento de plasma de superfície é considerado comum para melhorar a adesão interfacial. O aumento da oxigenação resulta em uma diminuição do ângulo de contato com a gota na superfície do material, aumentando sua molhabilidade (DAVIES *et al.*, 2000).

Conhecendo as características hidrofóbicas de fibras de poliestireno, faz-se necessário um tratamento de plasma de ar com objetivo de melhorar a molhabilidade e torná-las fibras com caráter hidrofílico (ALCARAZ-ESPINOZA *et al.*, 2015) para se tornar possível o revestimento do óxido de grafeno.

2.6 COMPÓSITOS E ÓXIDO DE GRAFENO

Os compósitos, nova classe de materiais originou-se, na metade do século XX, onde há a combinação de dois (ou mais) materiais diferentes durante a fabricação com a finalidade de atingir uma combinação de propriedades que um material isolado (metal, cerâmico, polímero) não possui (CALLISTER, 2013).

Áreas como aeronáutica, aeroespacial, naval, bioengenharia, automobilística, construção civil, entre outras, e seus componentes com tecnologia de ponta: aeronaves e helicópteros, veículos de fórmula 1, pontes, edifícios, implantes ortopédicos e odontológicos, apenas se tornaram viáveis com o surgimento dos compósitos estruturais (NETO, 2016).

O comportamento e as propriedades dos materiais compósitos dependem da forma, da natureza, do arranjo estrutural e da interação entre os componentes (ACI, 1996). Esta interação resultará em um novo grupo de propriedades, oriundas da combinação das propriedades individuais de cada componente. A distribuição e quantidade relativa de cada componente são fatores importantes que devem ser considerados no desempenho do compósito (BEBER, 2003).

Os resultados teóricos e os alcançados experimentalmente mostram que as nanofolhas de grafeno indicam valores altíssimos do módulo de Young ($\sim 1000\text{Gpa}$), resistência á fratura ($\sim 125\text{Gpa}$) (LEE, 2008), condutividade térmica ($\sim 5000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) (BALANDIM, 2008), módulo de elasticidade ($\sim 0.25\text{ Tpa}$) (GOMEZ, 2008), área superficial específica ($\sim 2630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) (STOLLER, 2008) e mobilidade de portadores de carga ($\sim 200.000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$) (BOLOTIN, 2008). Assim, a incorporação de grafeno em matrizes poliméricas, melhora consideravelmente

suas propriedades (CARVALHO; PETTEN, 2011).

Uma das aplicações mais promissoras deste material é em nanocompósitos poliméricos, formados por matriz polimérica que incorporam materiais de preenchimento em nanoescala. Estes, comparados aos compósitos poliméricos convencionais (como vidro ou fibra de carbono), possuem cargas muito mais baixas, obtendo em menor peso de componentes, podendo simplificar o processamento (POTTS *et al.*, 2011).

2.6.1 Estudos de compósitos poliméricos baseados em Óxido de Grafeno e/ou Poliestireno

Alguns estudos recentes mostram o uso do poliestireno e/ou do óxido de grafeno. Azizi *et al.* (2019) produziram óxido de grafeno através do método de Hummers modificado e polimerizaram com poliestireno. O compósito foi fabricado em pó para remoção de corantes Azul Reativo 19, Vermelho Direto 81 e Azul Ácido 92, obtendo uma capacidade adsortiva final de respectivamente 13, 19 e 15mg/g em uma solução aquosa com concentração inicial de 20mg/L.

Li *et al.* (2020) estudaram as propriedades de detecção de vapor de composto orgânico volátil, através de compósitos condutores formados pela combinação de polímeros. Os compósitos poliméricos condutores foram formados por poliácido láctico, poliestireno e nanotubos de carbono de paredes múltiplas. As propriedades do poliestireno exibiram diferentes interações com os vapores. A pesquisa feita tornou os sensores mais resistentes à estimulação de vapor.

Xu *et al.* (2019) fabricaram membranas ultrafinas de polidopamina/óxido de grafeno, por meio da polimerização por intercalação da dopamina usando filtração à vácuo tripla. A dopamina polimerizada foi usada para melhorar a estabilidade do filme do óxido de grafeno. O compósito obteve rápida passagem de íons e boa capacidade de remoção de corantes.

Varaprasad, Jayaramudu e Sadiku (2017) prepararam hidrogéis de carboximetilcelulose, acrilamida e óxido grafeno através de um método de polimerização por radicais livres para remoção de corante. O óxido de grafeno foi desenvolvido pelo método de Hummers modificado. O resultado mostrou que os hidrogéis compostos removeram significativamente o corante Azul Ácido, chegando a uma capacidade adsortiva máxima de 184,72 mg/g quando comparado ao hidrogel puro com capacidade adsortiva de 62,25 mg/g.

Das *et al.* (2020) sintetizaram compósito híbrido de nano-polímero de hidrogel usando óxido de grafeno, quitosana e poliacetato de vinila (PVA) para remoção de corante vermelho

do Congo. Foram avaliadas as concentrações finais de corante na solução e as capacidades adsorptivas do adsorvente de acordo com sua massa. A eficiência de adsorção foi de 88,17% para uma concentração de 20mg/L do corante, apresentando um bom resultado.

Através destes estudos utilizando o óxido de grafeno e/ou o poliestireno, é perceptível que estes compósitos são promissores na área de desenvolvimento de novos materiais, buscando diferentes combinações e estudos pela busca de melhores resultados. Não foram encontrados trabalhos de materiais compósitos mostrando a obtenção de fibra de poliestireno através da eletrofiação e revestida por óxido de grafeno. Assim, o presente trabalho pode ser considerado diferenciado e inédito.

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste item serão abordadas de forma breve as técnicas de caracterização utilizadas no trabalho: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, termogravimetria, espectroscopia na região do ultravioleta visível e por fim, ângulo de contato.

2.7.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho é um método de grande potencial de uso em estudo de polímeros, conhecido pela facilidade de utilização e por exigir pouca preparação prévia de amostra. Além disso, é um procedimento que permite obter espectro infravermelho de amostras escuras ou opacas, não se restringindo aquelas mais claras (CANEVAROLO, 2004). Este recurso analítico baseia-se no fato de que os diferentes grupos funcionais que compõem as moléculas absorvem a radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético em comprimentos de onda característicos (MAGNO, 2013).

As características mais relevantes de um espectro no infravermelho são os valores das frequências de absorção da molécula, parâmetro essencial para interpretação do espectro, com a finalidade de caracterizar os grupos funcionais presentes. O espectro de uma mistura será como uma mistura dos espectros dos compostos separadamente (HOLLER,;SKOOG; CROUCH, 2009).

O comprimento de onda ou a frequência de uma absorção irá depender das constantes de ligações, das massas e da geometria dos átomos. Dado que a radiação infravermelha pode ser absorvida na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} , este mecanismo também é quantizado e convertido em energia de vibração molecular. Porém o espectro vibracional habitualmente

aparece como uma série de bandas, visto que cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis rotacionais. Há uma sobreposição das linhas dando lugar as bandas que são denominadas bandas de vibração-rotação, sendo estas mais frequentes, ocorrendo entre 4.000 a 400 cm^{-1} (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

2.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Todo e qualquer microscópio possui a principal função de tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. O microscópio óptico convencional, forma mais antiga e usual, é conhecido por usar a lupa seguida do microscópio, que ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta e por possuir um limite de aumento máximo de 2.000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis. Enquanto o eletrônico de varredura, que utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um equipamento tradicional, permite aumento de 300.000 vezes ou mais (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Este equipamento é versátil, permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas (AMADUCI, 2007), utilizado para o estudo de estruturas superficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens, que são tridimensionais, possuem alta profundidade de foco, obtendo diferentes relevos de superfície da amostra, sem perda da nitidez (CANEVAROLO, 2004).

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste em um feixe fino de elétrons de alta energia incidir na superfície da amostra, onde ocorre uma interação, e assim poder explorar sua superfície, ponto a ponto, por linhas sucessivas. Parte do feixe é refletido e depois coletado por um detector, que converte este sinal em imagem de elétrons retro espalhados (ERE), e, ainda nesta interação, a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários (ES) (AMADUCI, 2007).

Alguns elétrons secundários são processados e traduzidos como uma série de “pixels” em um monitor. Um pixel é gerado e mostrado no visor para cada ponto no qual o elétron interage e gera elétrons secundários (AZEVEDO, 2006). Os elétrons retroespalhados possuem energia que varia de 50eV até o valor da energia do elétron primário. Estes de alta energia, por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra. Já os secundários, são de baixa energia ($<50\text{eV}$) e formam imagens de alta resolução (3-5nm) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Devido as suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletromagnéticos ou eletrostáticos, e então, são capazes de formar imagens. Logo, os elétrons possuem as

características ideais necessárias a um microscópio com alta resolução (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Também ocorre a emissão de raios X, para a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de qualquer elemento presente na amostra. As dimensões da amostra dependem do tamanho da câmara e do porta espécime, mas, geralmente, a dimensão útil máxima é em torno de 2cm e quanto á espessura da amostra, esta não deve ultrapassar 2cm. Quando o material em estudo é não metálico (plástico, minerais...), se examinado diretamente, gerará imagens com problemas. Pois os elétrons absorvidos, não tendo como fluir, se acumulam e são emitidos espontaneamente, ocasionando a superfície da amostra intensamente brilhante (AMADUCI, 2007). Para evitar isto, é necessário que as amostras possuam uma superfície condutora, cobrindo uma fina camada metálica condutora sobre a mesma (EGERTON, 2005).

2.7.3 Difração de Raios X

A difração de raios X representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente (GOBBO, 2009). Esta técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina (CANEVAROLO, 2004).

Em um material na qual os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg (Equação 1). Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo (θ), chamado ângulo de Bragg, têm-se:

$$n \lambda = 2d \text{ sen}\theta \quad (10)$$

onde (θ) corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração (GOBBO, 2009).

A técnica de DRX pode ser afetada por diversos parâmetros, tais como: a natureza da amostra, tipo de laminação, por exemplo, se ela é ordenada, desordenada ou amorfa e os parâmetros ambientais, como o tempo de contato. Além destes fatores, a indicação de mudança no espaçamento pode determinar o tipo de nanocompósito formado, como:

- Imiscível, em que não há mudança no espaçamento d ;
- Decomposto/desintercalado, há uma diminuição no espaçamento d ;
- Intercalado, há um aumento do espaçamento d ;
- Esfoliado, o espaçamento d está fora do ângulo de difração de raios-X ou muito desorganizado e expansivo para dar um sinal (KOO,2006).

2.7.4 Termogravimetria

A análise termogravimétrica é a técnica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra estudada em função do tempo ou temperatura. (DENARI, 2012) Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, possibilitando estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que se começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição (CANEVAROLO, 2004).

O estudo da variação de massa do material pode ser resultante de uma transformação química (oxidação, degradação, decomposição) ou física (condensação, evaporação, sublimação) em função da temperatura ou do tempo. A curva termogravimétrica é obtida plotando-se massa (mg) ou percentual de perda de massa (eixo y) versus tempo ou temperatura (eixo x) (GONDIM, 2009).

A amostra é colocada em uma balança analítica, em atmosfera controlada, a qual ocorre aquecimento contínuo. À medida que sofre degradação, o material perde massa em forma de produtos voláteis, e o sensor indica a correspondente perda de massa (GONDIM, 2009).

2.7.5 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS)

A espectrofotometria molecular na região ultravioleta-visível (UV-VIS) é um procedimento analítico que vem sendo utilizado para identificação e determinação quantitativa de diversas espécies moleculares orgânicas, inorgânicas e bioquímicas em diferentes tipos de materiais (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Esta técnica mede a quantidade de luz absorvida por um determinado material em cada comprimento de onda das regiões UV e VIS (MORAES; FIORO, 2002).

A absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta (UV) (100-400nm) e visível (VIS) (400-800nm) está normalmente associada a transições eletrônicas que ocorrem quando há interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, na qual um electron

é formado por um estado eletrônico de baixa energia para outro de energia mais elevada. O estudo da espectrofotometria permite o estudo cinético de reações (MARTINHO, 1994).

2.7.6 Ângulo de contato

Das propriedades interessantes que a natureza nos mostra, os fenômenos entre superfícies chamam atenção e a molhabilidade de uma superfície é uma das mais importantes. Muitas plantas e animais usam essa propriedade para se manterem limpos e secos (FERREIRA, 2013).

A molhabilidade é definida como a tendência que um fluido tem de se espalhar em uma superfície (MCPHEE; REED; ZUBIZARRETA, 2015). A forma de uma gota é determinada pela tensão superficial do líquido, onde cada molécula é puxada com a mesma força em todas as direções pelas moléculas vizinhas, obtendo uma força líquida igual a zero. Porém, as moléculas explanadas á superfície não têm moléculas vizinhas em todas as direções para poder proporcionar o equilíbrio de forças. Deste modo, elas são puxadas para o interior pelas moléculas vizinhas, originando uma pressão interna. Consequentemente, o líquido contrai a sua área superficial para manter a menor energia livre de superfície (YUAN; LEE, 2013; SNOEIJER; ANDREOTTI, 2008).

Pode-se dizer que a molhabilidade é regida pela presença de grupos polares e não-polares na superfície do material, estabelecendo-se que se o líquido molha em ângulos de $0^\circ < \theta < 90^\circ$, a superfície é considerada hidrofílica. E, em caso de obtenção do ângulo entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$, a superfície é considerada hidrofóbica (ASSIS, 2010).

3 METODOLOGIA

Neste item serão mostrados os materiais e métodos utilizados para a produção do óxido de grafeno, da fibra de poliestireno e o posterior revestimento com o óxido de grafeno, além dos procedimentos necessários para a caracterização e aplicação do material.

3.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

Foram utilizados os seguintes materiais: 1g de grafite (99% P.A., Merck), 25mL de ácido sulfúrico concentrado, permanganato de potássio (KMnO_4 , Merck), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - Vetec), HCl (3%) e água destilada.

O método de síntese escolhido para produção do óxido de grafite teve como base o método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Este trabalho adotou a seguinte metodologia:

Em um béquer de 500 mL adicionou-se 1,0 g de grafite (Sigma Aldrich 282863), seguido de 25,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (Nova Química). Colocou-se o béquer em banho de gelo (Figura 10) e deixou-se sob agitação constante até que a mistura alcançasse uma temperatura de $\sim 10^\circ\text{C}$.

Figura 10 - Banho de gelo e controle da temperatura durante a adição de KMnO_4



Fonte: A Autora, 2020.

A partir de então iniciou-se lentamente a adição 3,0g de permanganato de potássio (KMnO_4 , Merck). Após toda adição do KMnO_4 retirou-se o banho de gelo e manteve-se a

mistura sob agitação constante moderada à temperatura ambiente por 6h, como mostrado na Figura 11.

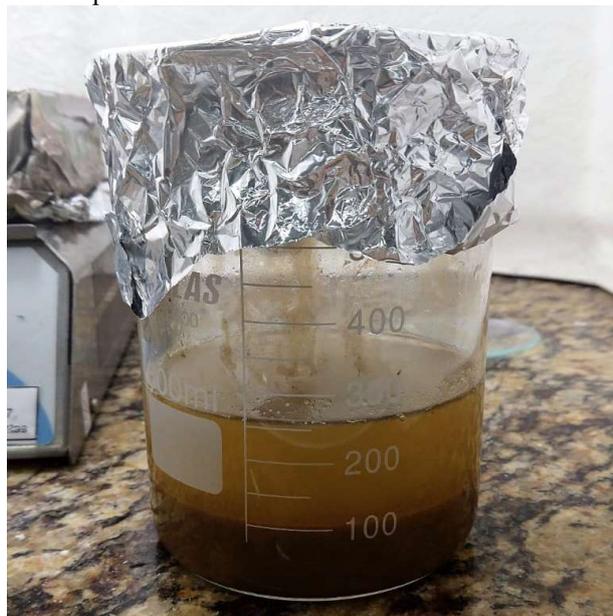
Figura 11 - Mistura após 6h de agitação constante à temperatura ambiente



Fonte: A Autora, 2020.

Após esse tempo adicionou-se vagarosamente 46mL de água destilada, em seguida fez-se adição rápida de 140mL água destilada seguido de 10mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - Vetec). Observou-se que a suspensão se tornou amarelada e no fundo um material marrom escuro.

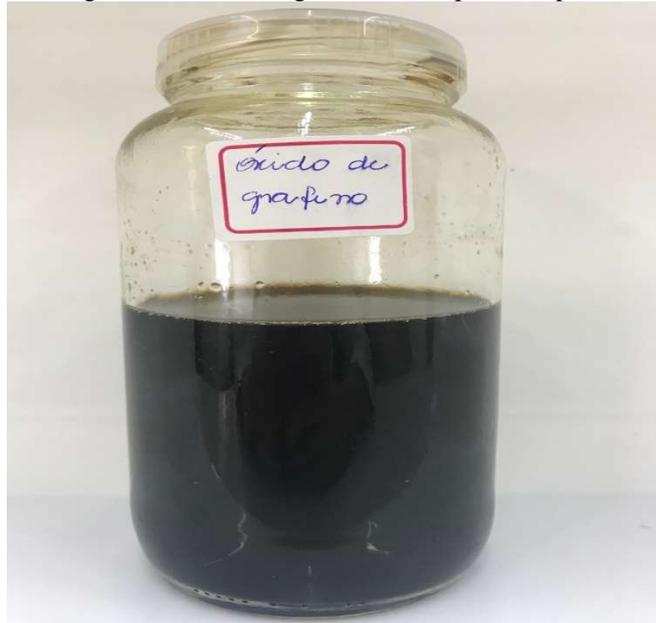
Figura 12 - Suspensão amarelada com material marrom escuro no fundo



Fonte: A Autora, 2020.

Adicionou-se 30mL de HCl (3%) à suspensão, para remoção de impurezas. Em seguida o material foi levado à centrífuga a 10.000 rpm por 15 minutos, 3 vezes, até alcançar pH igual a 6. Por fim, após alcançar o pH satisfatório, foi colocado durante 1 hora no ultrassom UltraSonic Cleaner Unique 1450 à potência de 135 Watts. Este método permite a esfoliação do grafite, desestabilizando as interações do mesmo para reduzir o número de camadas (folhas) e formar o óxido de grafeno (DOMINGUES, 2013), mostrado na Figura 13 abaixo:

Figura 13 - Óxido de grafeno em suspensão aquosa



Fonte: A Autora, 2020.

Após produzido o óxido de grafeno, foi realizada uma análise termogravimétrica para encontrar a concentração do material, na qual foram retirados seis pontos das alíquotas da solução. O processo funcionou da forma como mostrada na tabela abaixo:

Tabela 1 - Resultados da análise termogravimétrica

	Vidraria (g)	Vidraria + Material (g)	Massa amostra (g)	Concentração (g/L)
A1	12,772	12,7993	0,0273	2,74
A2	13,1181	13,1457	0,0276	2,76
A'1	11,6559	11,6834	0,0275	2,75
A'2	13,0809	13,1085	0,0276	2,76
A''1	13,3117	13,3394	0,0277	2,77
A''2	11,6490	11,6769	0,0279	2,75

Fonte: Nogueira, 2019.

Assim, a concentração da solução do óxido de grafeno encontrada foi gerada através da média das concentrações obtidas, 2,75g/L.

3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO DE GRAFENO

Para a produção de filmes foi utilizada a técnica de evaporação de solvente (*drop casting*), Figura 14, que consiste em produzir uma solução homogênea, verter esta solução sobre uma superfície e evaporar o solvente (água deionizada). Após a evaporação é formado um filme depositado no substrato utilizado.

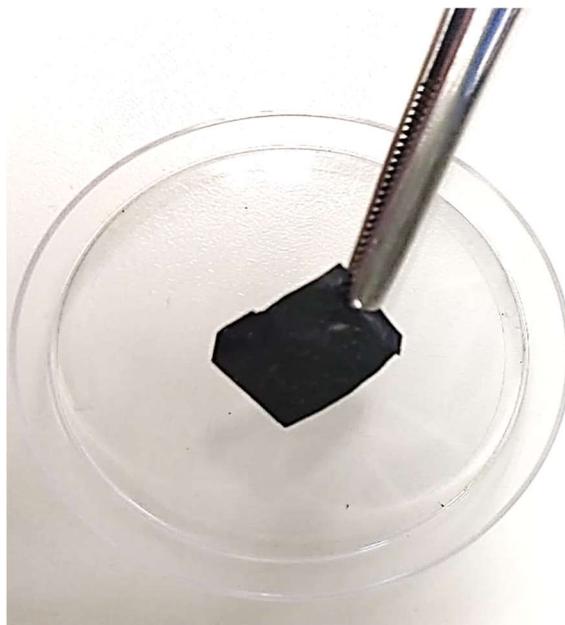
Figura 14 - Esquema representativo da técnica evaporação do solvente



Fonte: ARANTES, 2018.

Foram depositadas 10 mL de óxido de grafeno com uma concentração de 2,7g/L em um substrato, após 24 horas foi feita a evaporação do solvente (água deionizada) e secagem na estufa a 60°C. Após isto, formou-se o filme de óxido de grafeno, representado na figura 15.

Figura 15 - Filme de óxido de grafeno após secagem

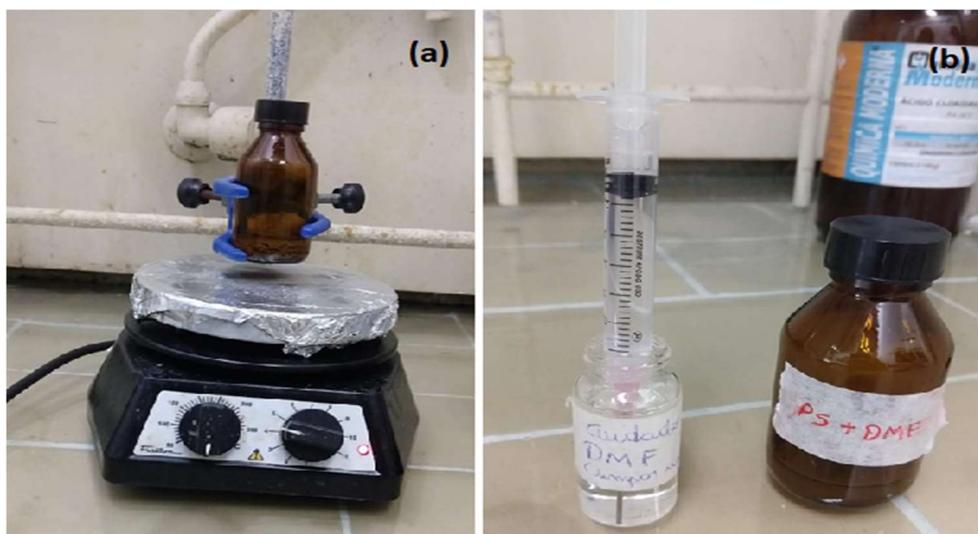


Fonte: A Autora, 2020.

3.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE POLIESTIRENO

Para obtenção das membranas de PS por eletrofiação, foi preparada uma solução de 20% m/v de PS para dimetilformamida (DMF). Para isto, 2g de PS foram dissolvidos em 10mL de DMF (GORZA *et al.*, 2018), deixando-a sob agitação por 24h, seguido por 10 minutos em banho de ultrassom. Foi utilizada uma seringa de 3mL para conduzir a solução para a eletrofiação.

Figura 16 - Preparação da solução de Poliestireno (PS). Em (a) a solução em agitação e em (b) a solução preparada depositada em uma seringa de 3mL



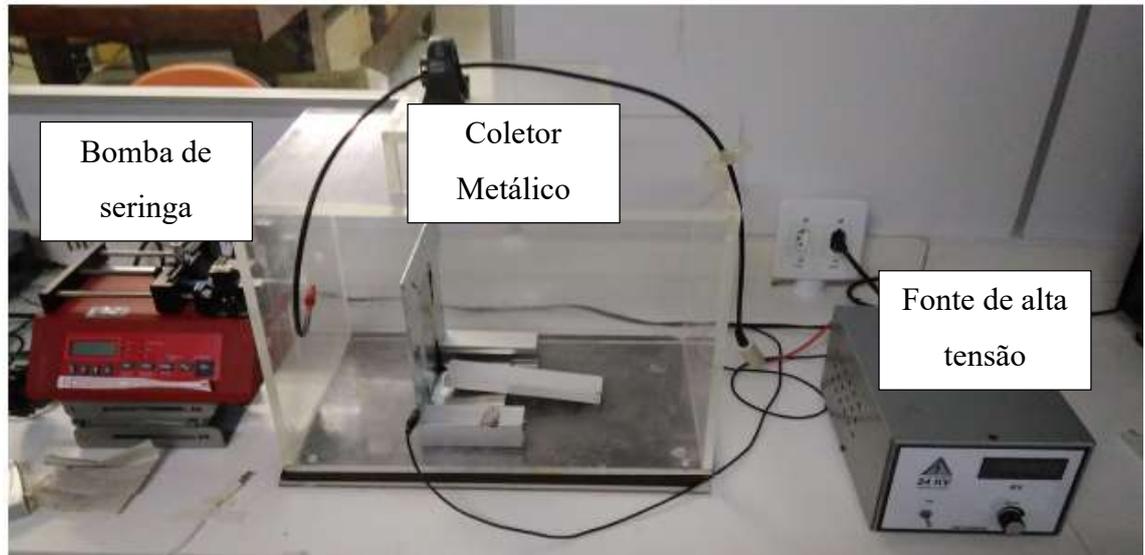
Fonte: A Autora, 2020.

3.4 PREPARAÇÃO DE FIBRAS DE POLIESTIRENO

As fibras de poliestireno foram obtidas a partir do processo de eletrofiação, esse por sua vez, foi realizado em configuração horizontal, como mostrado na Figura 17, respeitando os parâmetros ideais para formação das fibras (COSTA *et al.*, 2012). Como condições de trabalho, foi utilizada uma distância de 15cm da ponta da agulha ao coletor, um fluxo de 0,5mL/h fornecido por uma bomba de seringa NE-4000 e uma alta tensão de 17kV, produzida por uma fonte de alta tensão. Em relação aos parâmetros ambientais, foram registrados 18 °C para a temperatura e 51% a umidade do ambiente. As fibras foram coletadas em um cátodo metálico aterrado recoberto por uma folha de alumínio, até o uso dos 2 primeiros mL de volume da solução (no tempo de 4 horas). A membrana resultante foi seca por 8 horas em temperatura ambiente e tratada termicamente durante 24 horas em um forno de laboratório, a 80°C com objetivo de melhor manuseio e uma remoção mais fácil da folha de alumínio. Para isto, foi

necessário colocar a fibra entre duas folhas de alumínio e um peso de 250g foi disposto sobre elas. Por fim, a fibra foi retirada e cortada nos tamanhos necessários de acordo com a caracterização a ser realizada (ALCARAZ-ESPINOZA *et al.*, 2015).

Figura 17 - Configuração do processo de eletrofição

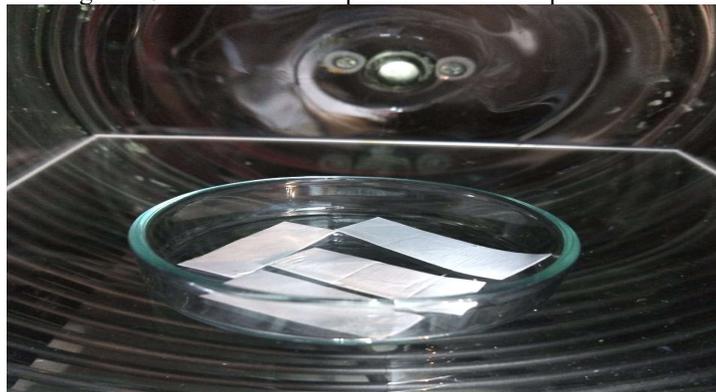


Fonte: A Autora, 2020.

3.5 REVESTIMENTO DA FIBRA DE PS COM O ÓXIDO DE GRAFENO

Após preparação da fibra, a mesma passou por tratamento com plasma de ar (Figura 18) usando um limpador de plasma modelo PDC-002 (Harrick, EUA) durante 3 minutos, com objetivo de torná-la hidrofílica e se tornar capaz de interagir com o óxido (GORZA *et al.*, 2018).

Figura 18 - Tratamento de plasma da fibra de poliestireno



Fonte: A Autora, 2020.

Em seguida, colocou-se 10ml de óxido de grafeno em 3 bequeres de 50ml cada em uma incubadora refrigerada Shaker SL – 221, da Solab, por 10 horas a 300 rpm e a 23°C, para realização de uma pequena amostra do compósito que é mostrada na figura 19.

Figura 19 - Revestimento do óxido de grafeno na fibra de poliestireno na incubadora refrigerada



Fonte: A Autora, 2020.

Após a incubadora, o compósito foi lavado com água destilada, secado à temperatura ambiente e cortado no tamanho ideal para caracterização. O material final é mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Fibra de poliestireno revestida pelo óxido de grafeno



Fonte: A Autora, 2020.

3.6 CARACTERIZAÇÃO

O Difratorômetro de raios-X modelo 7000 da Shimadzu foi utilizado para as análises de difratometria de raios-X, utilizando a radiação de $\text{CuK}\alpha$, em que o comprimento de onda é $\lambda = 1,5818 \text{ \AA}$. As medidas foram obtidas com o passo de $0,05^\circ/\text{seg}$ em 2θ de 5° até 40° .

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro modelo IRTracer-100 da Shimadzu, com varredura na região 4000 cm^{-1}

até 400 cm^{-1} , por meio da técnica de pastilhas de KBr.

A análise de termogravimetria foi realizada através de um analisador de termogravimetria da Shimadzu modelo TGA-50, executada em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $5^\circ/\text{min}$ e fluxo de gás de $50\text{mL}/\text{min}$

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada pelo equipamento de microscopia de modelo MIRA3 da TESCAN. As amostras em formato de fibras foram coladas diretamente em fita de carbono dupla face presa em um porta amostra. Sobre todas as amostras foi depositada uma camada de ouro utilizando a metalizadora Quick Coater SC-701 da Sanyu Electron.

Estas 4 análises anteriores foram feitas para o filme de óxido de grafeno e para as fibras de poliestireno e de poliestireno revestidas por óxido de grafeno.

A molhabilidade do material foi estudada a partir do depósito de gotas de água com $4\mu\text{L}$ na superfície das fibras, usando um medidor de ângulo de contato CAM 100 (KSB, Finlândia).

Por fim, a capacidade adsortiva e os estudos de cinética e equilíbrio foram realizados através do espectrômetro uv vis Genesys 10uv da Thermo Scientific, na qual foram realizados testes adsortivos com as concentrações de 10, 20, 30 e 40ppm (mg/L), com a massa do corante azul de metileno de 0,5mg, 1mg, 1,5mg e 2mg respectivamente e de 0,3mg de óxido de grafeno em cada fibra de poliestireno (com massa de 1,5mg cada e tamanho de $1\text{cm} \times 1\text{cm}$); foram usados Erlenmeyers de 10mL e completados com água destilada. O pH das soluções são mostrados na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2 - pH das concentrações de azul de metileno utilizadas na pesquisa

Concentração	pH
10 ppm	5,8
20 ppm	5,6
30 ppm	5,6
40 ppm	5,8

Fonte: A Autora, 2020.

Para todos os testes foram observados o valor da absorbância do “branco”, ou ainda, da solução inicial antes de começar a agitação. Em seguida as soluções foram agitadas a 300rpm e para todas as concentrações as amostras foram retiradas a cada 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos para verificação de suas respectivas absorbâncias dadas pelo espectrômetro.

4 RESULTADOS

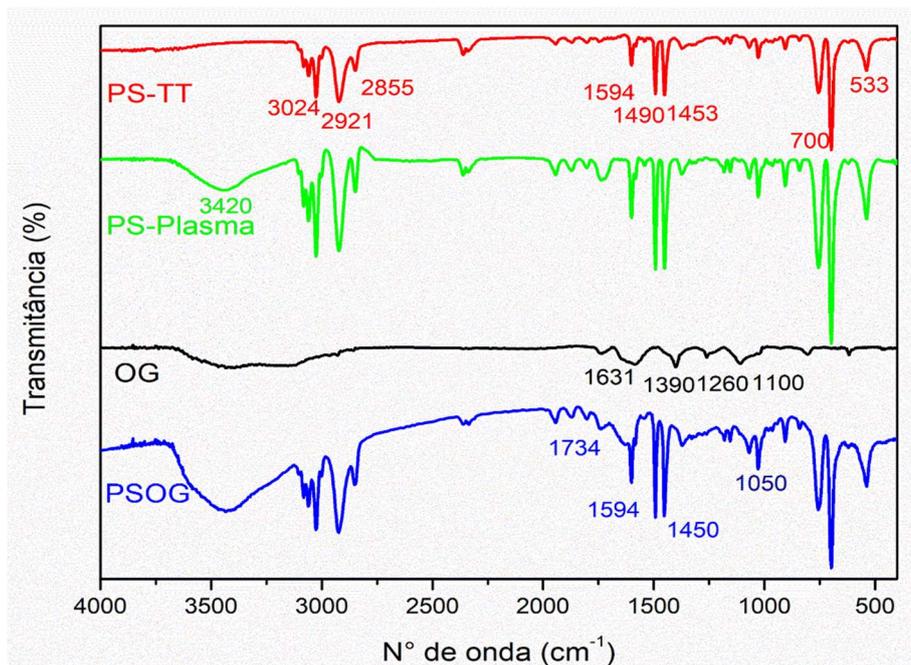
Neste item serão discutidos os resultados obtidos no trabalho através da caracterização do material e de sua aplicação.

4.1 FTIR

Na Figura 21, o FTIR foi utilizado para determinar os grupos funcionais formados nas amostras de poliestireno tratado termicamente (PS-TT), poliestireno tratado com plasma (PS-Plasma), óxido de grafeno (OG) e poliestireno revestido por óxido de grafeno (PSOG).

No espectro do poliestireno, a banda em 3024 cm^{-1} corresponde às vibrações N-H que podem ser referentes a vestígio do DMF utilizado na preparação da solução. As bandas 2921 e 2855 cm^{-1} correspondem ao estriamento simétrico e assimétrico do CH_2 e CH_3 do poliestireno. As bandas 1594 , 1490 e 1453 cm^{-1} correspondem ao estriamento das ligações do tipo C-C e C=C. (AYELERU *et al.*, 2019). A banda em 700 cm^{-1} caracteriza deformação angular do grupo CH no anel aromático, e em 533 cm^{-1} se refere a deformação axial também do grupo CH no anel aromático (BOTAN *et al.*, 2011).

Figura 21 - Espectro de absorção no infravermelho do PS, OG e PSOG



Fonte: A Autora, 2020.

Para o óxido de grafeno puro, o espectro indicou que este material possui diversos grupos funcionais contendo oxigênio em sua superfície e nos locais de defeitos. Os picos em 1631 e 1390 são atribuídos à vibração de estiramento C-C aromática e vibração de estiramento do grupo carboxilato (O-C-O^-), respectivamente. (YANG *et al.*, 2014). Em 1100 e 1050 cm^{-1} , os picos representam estiramento de C-C. O pico 2921 cm^{-1} corresponde ao estiramento

simétrico em grupos CH_3 e CH_2 (TRIPATHI *et al.*, 2019). Mostra um pico a 3420 cm^{-1} , que representa o estiramento O-H do grupo COOH. O pico em 1450 cm^{-1} é devido às deformações de OH dos grupos C-OH. Em 1083 e 1050 cm^{-1} representam estiramento de C-C. Já o pico 1260 cm^{-1} corresponde à vibração C-O do grupo carboxila. (KONICKI *et al.*, 2017)

O espectro de FTIR de PS revestido com OG mostra um pico a 3420 cm^{-1} , que representa o alongamento O-H do grupo COOH (ácido do método de Hummers modificado). O pico em 1450 cm^{-1} , também presente no espectro do óxido de grafeno puro, é devido às deformações de OH dos grupos C-OH. Em 1100 e 1050 cm^{-1} , picos também presentes no espectro do óxido de grafeno puro, representam estiramento de C-C. A faixa de absorção centrada aproximadamente em 2348 cm^{-1} pode ser atribuída ao CO_2 atmosférico (AL-GAASHANI *et al.*, 2019), o qual deve ter sido adsorvido pelas amostras durante a formação da pastilha de KBr para a realização das medidas.

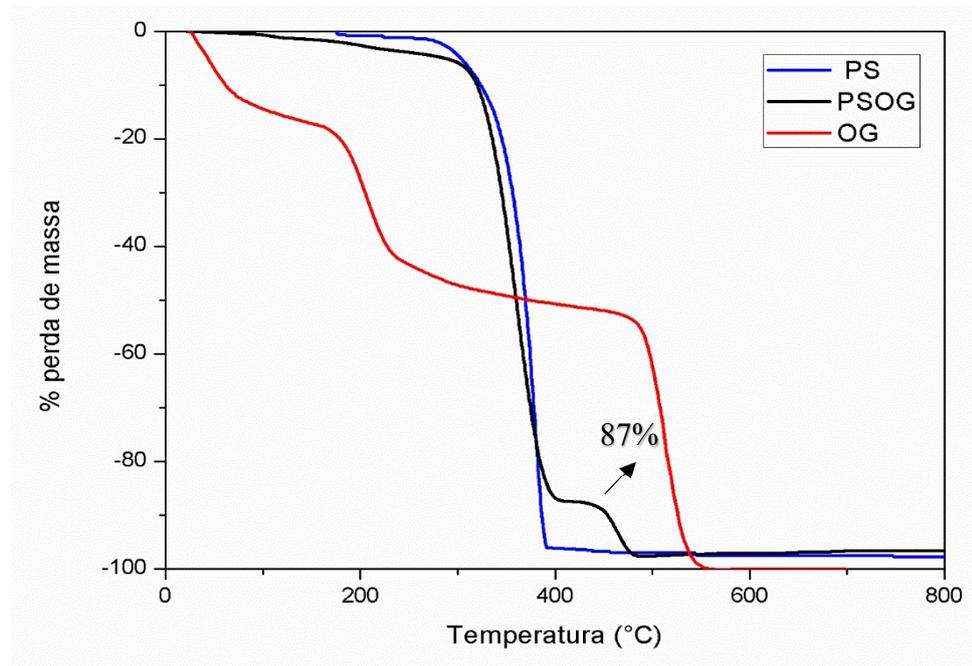
4.2 TERMOGRAVIMETRIA

Na Figura 22 são mostradas as curvas termogravimétricas dos três materiais. Por meio de análises da amostra do óxido de grafeno, observou-se que a perda de massa em torno de 100°C corresponde a liberação de água retida. A perda de massa, comparada com a amostra de poliestireno é significativamente maior, indicando maior teor de água na amostra de óxido de grafeno devido aos seus grupos oxigenados mais hidrofílicos. Entre 175°C e 225°C a perda de massa é atribuída à decomposição de grupos funcionais contendo oxigênio menos estável nas folhas de óxido de grafeno (LI *et al.*, 2019).

Já para o poliestireno, a temperatura a qual ocorre decaimento da curva mostra perda brusca de massa. (CHIPARA *et al.*, 2013). O polímero começou a se degradar a uma temperatura em torno de 360°C , a partir deste ponto o material polimérico e suas cadeias foram degradadas até valores de temperatura em torno de 400°C , onde quase a totalidade do material foi consumido (BOTAN *et al.*, 2011).

As propriedades térmicas do compósito e a porcentagem de poliestireno e óxido de grafeno foram analisadas com base nos ensaios feitos dos materiais separados mostrados anteriormente. Através da análise de perda de massa do compósito, pode-se inferir que o compósito é formado por 87% de poliestireno e 13% de óxido de grafeno. A adição de óxido de grafeno na fibra de poliestireno não alterou significativamente sua resistência à temperatura, ambos possuindo um comportamento semelhante, a faixa entre aproximadamente 360°C e 400°C , antes da perda total de massa.

Figura 22 - Curvas TG do PS, PSOG e OG



Fonte: A Autora, 2020.

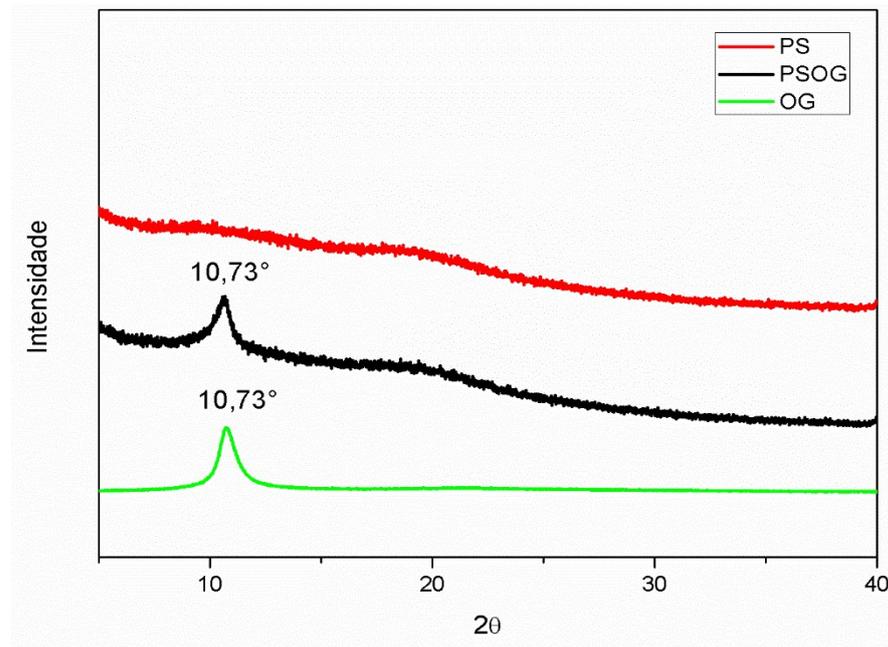
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na figura 23, o pico em aproximadamente 11° é atribuído ao conjunto de planos (002) do óxido de grafite, referente à expansão das folhas do grafite devido à inserção de grupos oxigenados. (MEHL *et al.*, 2014).

Este pico de difração pode indicar que o método de Hummers modificado promove uma intercalação de ácido sulfúrico ou hidrogenossulfato nas camadas de grafite, seguida de maior oxidação e intercalação de água na formação de óxido de grafeno (STORM; JOHNSEN; NORBY, 2016).

Pode-se observar que o pico de $10,73^\circ$, característico do óxido de grafeno, foi observado no material compósito produzido. Já para o poliestireno puro, não houve aparecimento de picos na faixa observada, por se tratar de um material amorfo e não possuir nenhuma estrutura cristalina.

Figura 23 - Difratoograma de raios-X do PS, PSOG e OG



Fonte: A Autora, 2020.

Através deste resultado, utilizando a fórmula da Lei de Bragg, têm-se que a distância interplanar entre as folhas de óxido de grafeno é de cerca de 0,82nm (GUO *et al.*, 2016). Fazendo a demonstração, onde n é um número natural, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos e Θ é o ângulo da radiação incidente com o plano de átomos em análise, temos que:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\Theta)$$

O número de camadas do óxido de grafeno foi calculado através da Equação de Scherrer, na qual determina a espessura média das placas (t). E o número médio de camadas por placa de óxido de grafeno é gerado através da razão t/d .

$$t = \frac{kx\lambda}{FWHM_{amostra} \cos\Theta} \quad (11)$$

Na qual k é a constante relativa à forma das partículas e o $FWHM$ é a largura à meia altura dos picos de difração (em radianos) (AZIZI; SEIFI; ASKARI, 2021). O $FWHM$ pode ser subdividido em três tipos, que são: $FWHM_{total}$ que é obtido na amostra sem correção, o

$FWHM_{padr\tilde{a}o}$ que é gerado a partir do alargamento causado puramente pelo equipamento e o $FWHM_{amostra}$ que é a largura a meia altura do pico de difração da amostra subtraído do efeito do equipamento (BURTON *et al.*, 2009).

$$FWHM_{amostra} = \sqrt{FWHM_{total}^2 - FWHM_{padr\tilde{a}o}^2} \quad (12)$$

- Considerando os dados para o OG, temos:

$$2\Theta = 10,77^\circ$$

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\Theta)$$

$$1 \times 0,154 = 2d \sin(5,365^\circ)$$

$$d = 0,82 \text{ nm}; d_{(001)} = 8,2 \text{ \AA}$$

$$FWHM_{total} = 0,8615^\circ = 0,015036 \text{ rad}$$

$$FWHM_{padr\tilde{a}o} = 0,0969^\circ = 0,001691 \text{ rad}$$

$$FWHM_{amostra} = \sqrt{(0,015036)^2 - (0,001691)^2} = 0,01494$$

$$t = \frac{0,94 \times 1,5405980}{0,01494 \cos(5,385^\circ)} = 97,4 \text{ \AA}$$

$$\text{N}^\circ \text{ de camadas} = \frac{97,4 \text{ \AA}}{8,2 \text{ \AA}} = 11,876 \approx 12 \text{ camadas de OG por placa.}$$

- Considerando os dados para o PSOG, temos:

$$2\Theta = 10,57^\circ$$

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\Theta)$$

$$1 \times 0,154 = 2d \sin(5,285^\circ)$$

$$d = 0,835 \text{ nm}; d_{(001)} = 8,35 \text{ \AA}$$

$$FWHM_{total} = 0,7625^\circ = 0,013308 \text{ rad}$$

$$FWHM_{padr\tilde{a}o} = 0,0969^\circ = 0,001691 \text{ rad}$$

$$FWHM_{amostra} = \sqrt{(0,013308)^2 - (0,001691)^2} = 0,01320$$

$$t = \frac{0,94 \times 1,5405980}{0,01320 \text{ Cos}(5,285^\circ)} = 110,17 \text{ \AA}$$

$$\text{N}^\circ \text{ de camadas} = \frac{110,17 \text{ \AA}}{8,35 \text{ \AA}} = 13,194 \approx 13 \text{ camadas de OG por placa.}$$

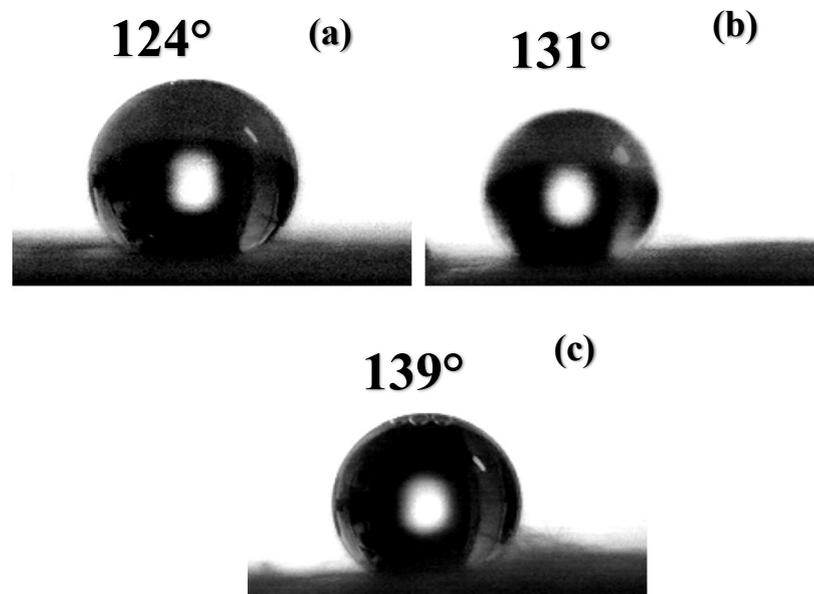
Assim, pode-se considerar que os valores obtidos para OG puro e para o composto, 12 e 13 respectivamente, são similares e, provavelmente, não houve alteração na quantidade de camadas do OG quando incorporado ao PS. Esta pequena diferença pode ser justificada pelas aproximações adotadas e aos erros normalmente envolvidos na medida dos padrões de difração.

4.4 ÂNGULO DE CONTATO

Como um dos objetivos deste trabalho foi revestir o óxido de grafeno na fibra de poliestireno, foi preciso melhorar o entendimento das propriedades da superfície das membranas. Por este motivo, foram realizados ângulos de contato na fibra de poliestireno antes e após o tratamento do plasma, além da fibra revestida pelo óxido de grafeno.

Em todas as três amostras as quais o teste foi realizado, os valores das medições dos ângulos de contato das fibras de poliestireno pura indicaram que o material possui caráter hidrofóbico pois respeitam o critério na qual $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (WANG *et al.*, 2018), como mostrado na Figura 24. A média alcançada foi de 131° .

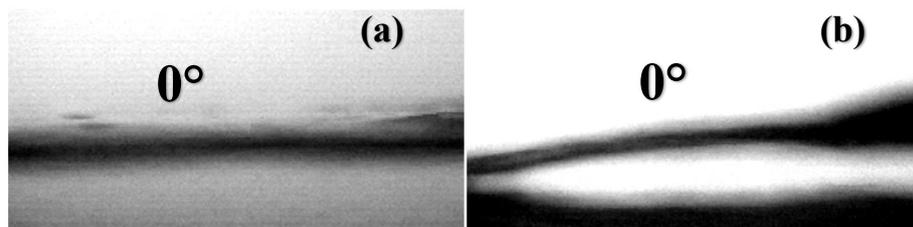
Figura 24 - Ângulo de contato na fibra de PS pura nas amostras (a), (b) e (c)



Fonte: A Autora, 2020.

Para as fibras de poliestireno e de poliestireno revestida por óxido de grafeno com tratamento de plasma, foi obtido ângulo de contato 0° , confirmando a obtenção do caráter hidrofílico de ambos os materiais, como mostrado na Figura 25.

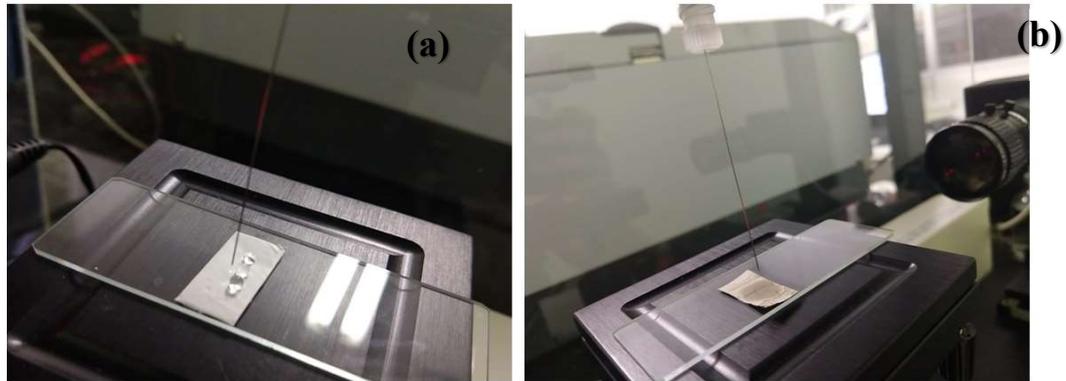
Figura 25 - Ângulo de contato na (a) fibra de PS após tratamento de plasma e (b) fibra de PS revestida por OG



Fonte: A Autora, 2020.

É possível observar que as características da superfície mudam de hidrofóbico para hidrofílico após o tratamento com plasma, já que a gota de água foi rapidamente adsorvida pela membrana. Este efeito pode ser melhor observado na Figura 26.

Figura 26 - Comprovação de caráter em (a) hidrofóbico (fibra de Poliestireno tratada termicamente) e em (b) hidrofílico (fibra de Poliestireno revestida pelo óxido de grafeno tratada termicamente com adição do tratamento de plasma)

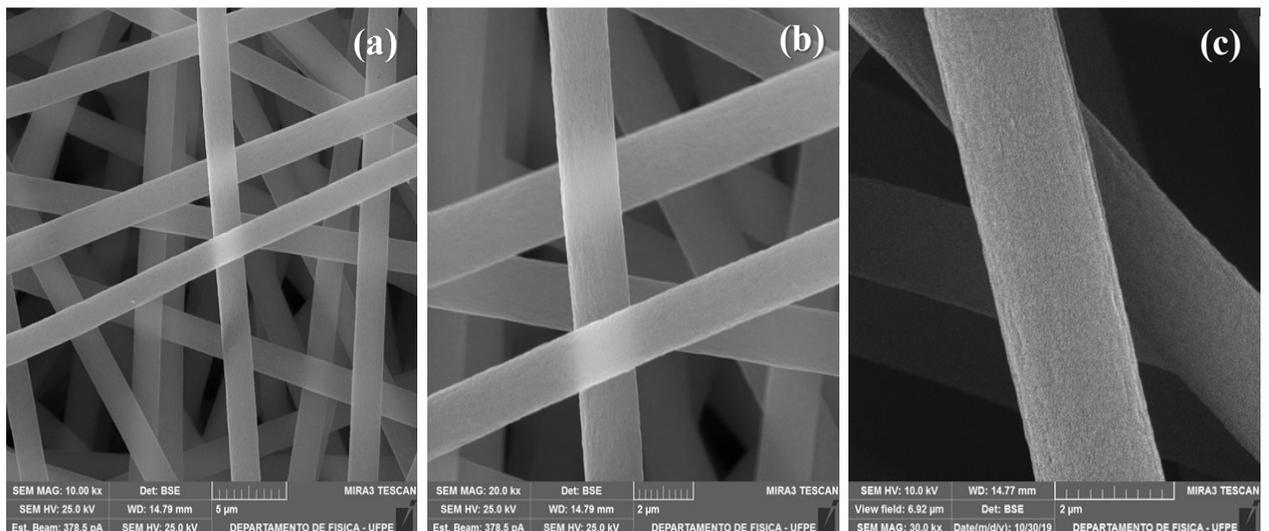


Fonte: A Autora, 2020.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 27, podem ser observadas imagens obtidas pelo MEV da fibra de PS, com aumento de 10.000, 20.000 e 30.000 vezes. É possível observar várias fibras orientadas aleatoriamente. A imagem ampliada 30.000 vezes em (c) mostra que a maior parte da superfície é lisa (SONG *et al.*, 2014). Nas Figuras 27(a) e 27(b) pode-se observar fibras homogêneas e a ausência de defeitos ou rompimentos das mesmas.

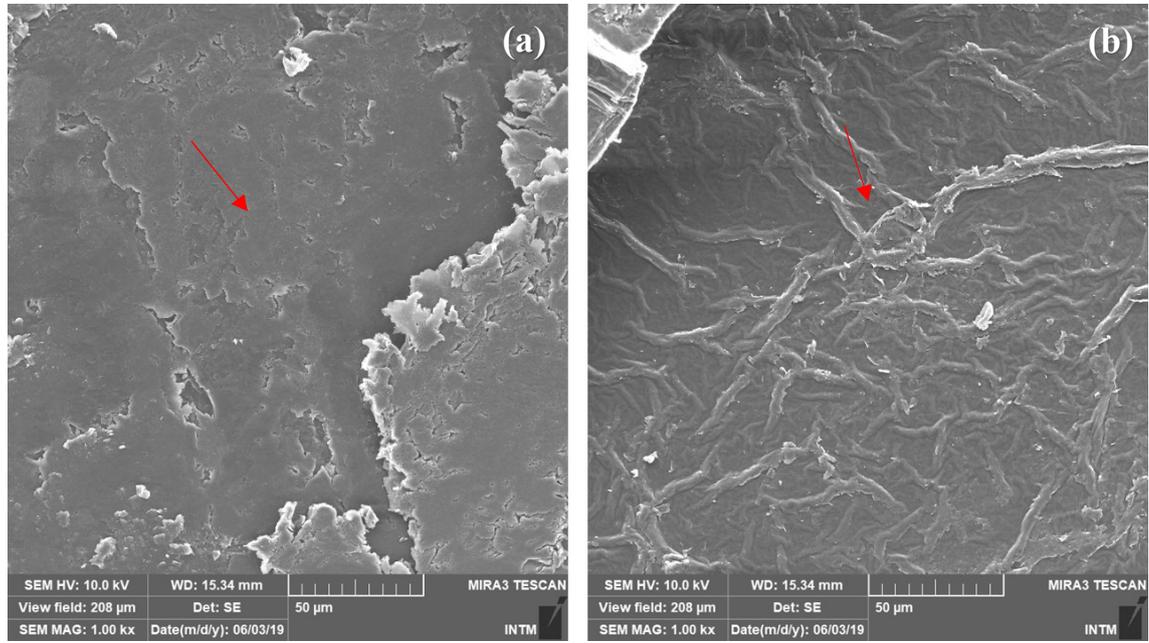
Figura 27 - Micrografias obtidas pelo MEV do PS com aumento de (a) 10.000, (b) 20.000 e (c) 30.000 vezes



Fonte: A Autora, 2020.

Na Figura 28, são mostradas imagens obtidas pelo MEV do óxido de grafeno puro, no aumento 1.000 vezes. Na Figura 28 (a) o óxido de grafeno mostra sua forma de uma folha preta (BU *et al.*, 2020) e em 28 (b) superfícies lisas com rugas.

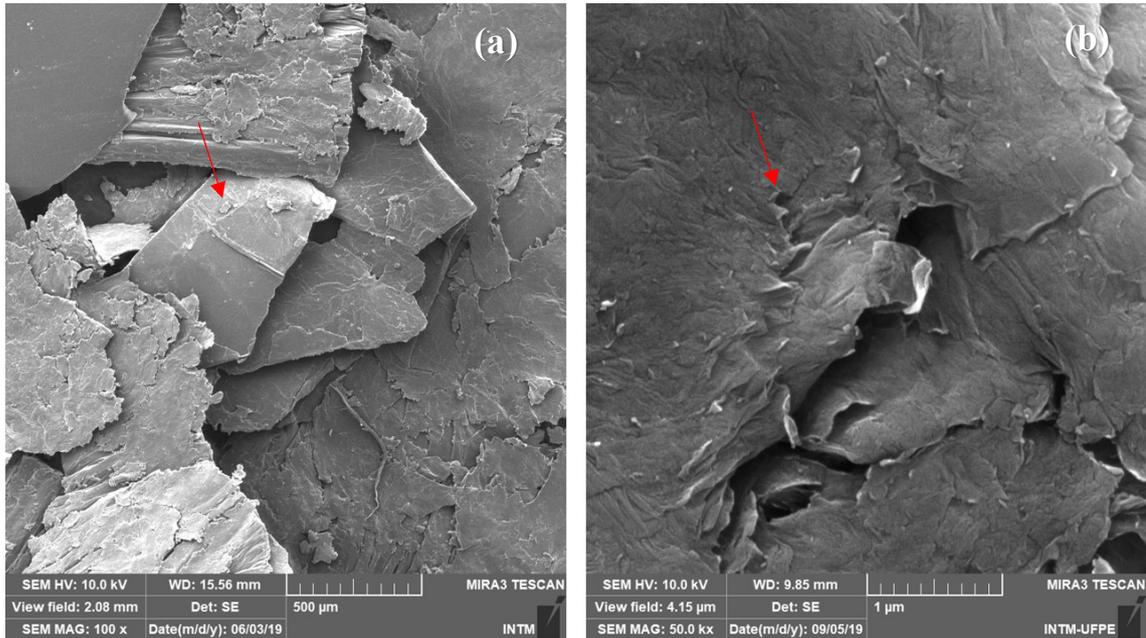
Figura 28 - Micrografias obtidas pelo MEV do OG puro com aumento de 1.000 vezes



Fonte: A Autora, 2020.

Na Figura 29 (a) foram visualizadas estruturas em camadas do óxido de grafeno e em 29 (b) regiões dobradas. Estas observações das imagens podem ser justificadas pela formação de grupos funcionais contendo oxigênio nos planos basais gerando defeitos estruturais do óxido de grafeno (AL GAASHANI *et al.*, 2019). Estas dobras características do óxido de grafeno, mostradas na Figura (29 b), são decorrentes ao grande número de grupos funcionais de oxigênio nas camadas do óxido (AZIZI *et al.*, 2019).

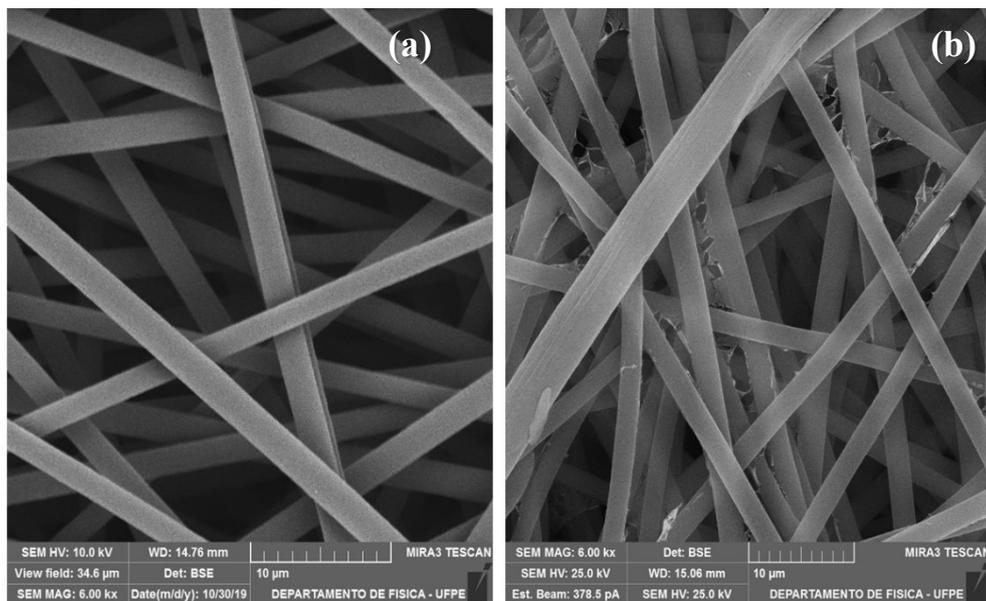
Figura 29 - Micrografias obtidas pelo MEV do OG puro com aumento de (a) 100 e (b) 50.000 vezes



Fonte: A Autora, 2020.

Na Figura 30 (b) são mostradas as morfologias das fibras de PS revestidas por OG (compósito PSOG). É possível afirmar que as fibras de poliestireno revestidas pelo óxido de grafeno indicam uma morfologia de fibra de dupla camada. Além disso, o revestimento do óxido de grafeno na fibra de poliestireno lembra uma “*spider-wave*”, ou ainda, “teia de aranha” (TRIPATHI *et al.*, 2018).

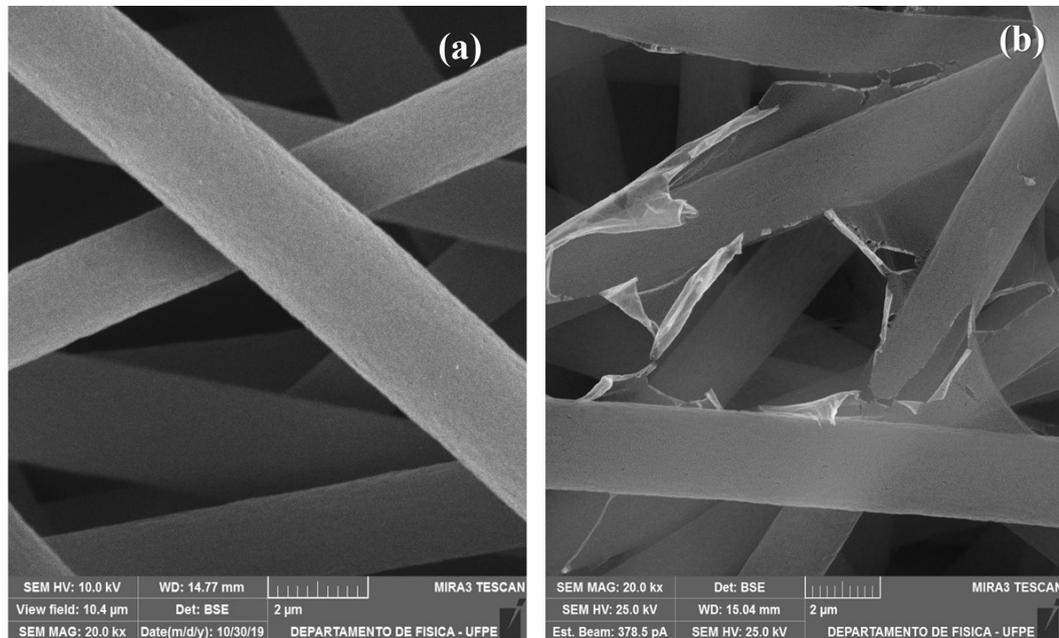
Figura 30 - Comparativo das fibras em PS em (a), e do compósito PSOG em (b) com aumento de 6.000x



Fonte: A Autora, 2020.

Na Figura 31, é possível observar através das fibras ampliadas 20.000 vezes, o revestimento da fibra pelo óxido de grafeno.

Figura 31 - comparativo das fibras em PS em (a), e do compósito PSOG em (b) com aumento de 20.000x



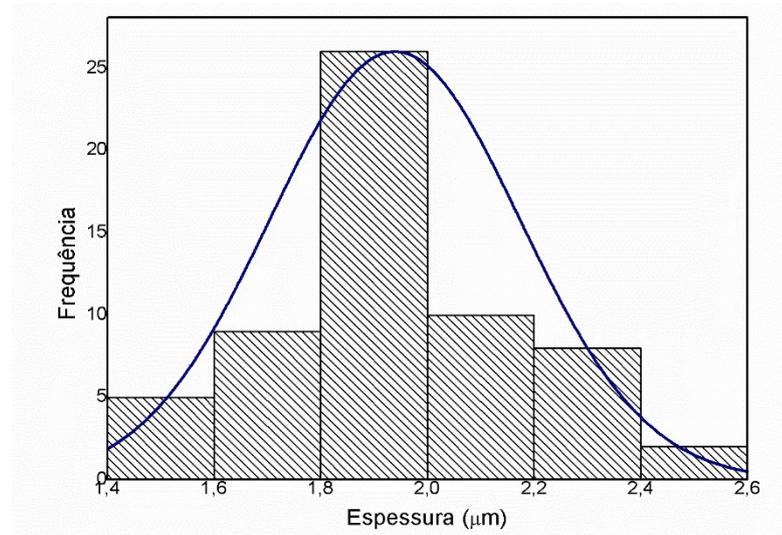
Fonte: A Autora, 2020.

Com o objetivo de se obter a espessura média das microfibras de poliestireno/óxido de grafeno obtidas e estudar qual a distribuição destas espessuras, foram analisadas 60 medidas de espessura de diferentes pontos usando as imagens de 6.000x e 20.000x, conforme as Figuras 30 e 31. Para isto, foi utilizado o *software* ImageJ. A partir destes dados, foi possível calcular as medidas estatísticas média (\bar{x}) e desvio padrão (s). Assim, obtiveram-se os seguintes valores: $\bar{x}=1,93\mu\text{m}$ e $s=0,23$.

Além da elaboração destes cálculos estatísticos, foi plotado o histograma e a curva normal referente a estes dados, como pode ser observado na Figura 32. Para verificar se os dados diferem ou não de uma distribuição normal, foi utilizado o teste paramétrico Shapiro-Wilk no programa Past, no qual foi constatado que o p-valor é igual a 0,522.

Sendo assim, como o p-valor encontrado foi superior a 0,05, significa que os dados não diferem, ou seja, são normais e atendem a uma distribuição normal. Desta forma, pode-se prever o comportamento futuro das microfibras ao utilizar a eletrofiação com estes parâmetros adotados.

Figura 32 - Histograma e curva normal da distribuição da espessura das microfibras



Fonte: A Autora, 2020.

4.6 TESTES DE ADSORÇÃO

As amostras utilizadas para os testes adsorptivos foram fibras de poliestireno e fibras de poliestireno revestidas pelo óxido de grafeno, ambas tratadas com plasma. A concentração inicial do azul de metileno foi de 49,598mg/L com volume de 20mL, massa de 0,037g de cada tipo de fibra. O corante usado é mostrado na Figura 33. Após 30 minutos a 300 rpm, foram obtidas as concentrações finais em mg/L, mostradas na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3 - Concentração final do corante azul de metileno (mg/L) para as fibras PS e PSOG

AMOSTRA	PS	PSOG
A	29,025	9,875
B	30,983	6,459

Fonte: A Autora, 2020.

Figura 33 - Corante azul de metileno e amostras antes dos testes



Fonte: A Autora, 2020.

A capacidade adsortiva (q_e) foi calculada em mg/g através da equação abaixo, onde C_o é a concentração inicial do corante azul de metileno, C_e é a concentração final, V é o volume e M a massa (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010). Os valores são mostrados na Tabela 4.

$$q_e = \frac{V (C_o - C_e)}{M} \quad (13)$$

Tabela 4 - Capacidade adsortiva (mg.g^{-1}) das fibras PS e PSOG

AMOSTRA	PS	PSOG
A	11,12	21,47
B	10,06	23,32

Fonte: A Autora, 2020.

Através dos testes foi possível comprovar que o material composto de poliestireno revestido por óxido de grafeno (PSOG) possui capacidade adsortiva de até aproximadamente 2,3 vezes maior que o poliestireno puro (PS). Pode-se observar na Figura 34 a maior capturação do corante na fibra de PSOG, estando mais escura do que a de PS.

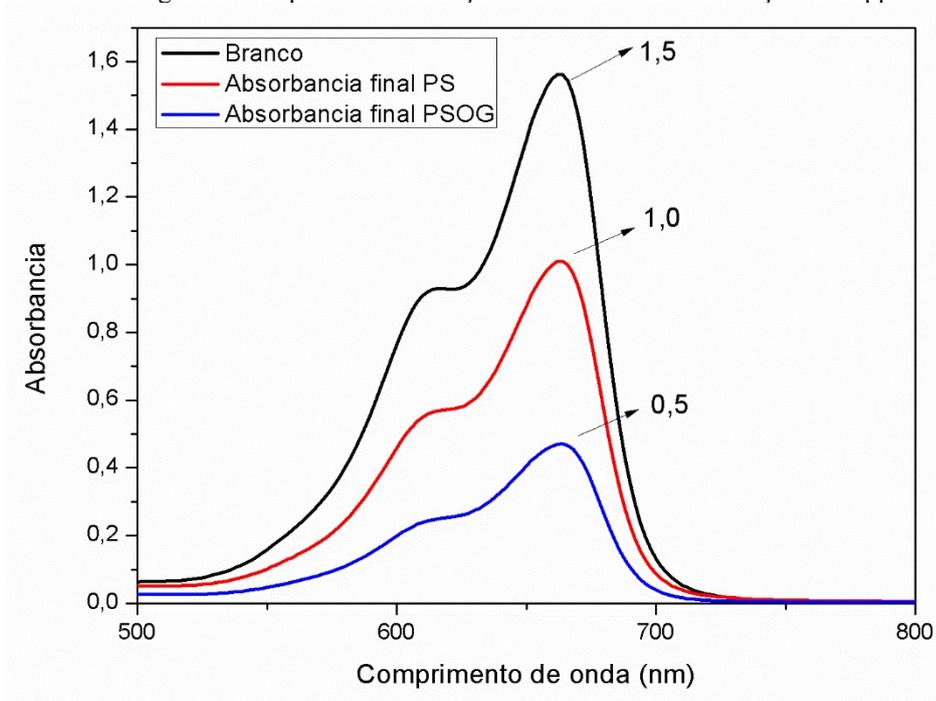
Figura 34 - Amostras após os testes adsortivos



Fonte: A Autora, 2020.

Na Figura 35 são mostrados espectros de absorção UV-VIS do experimento com concentração de 20 ppm. Nele, é possível afirmar que o material compósito conseguiu adsorver o dobro do poliestireno puro. Ou seja, o poliestireno possui capacidade de adsorção do corante de azul de metileno e as propriedades adsortivas desta membrana são melhoradas com a adição do óxido de grafeno em sua superfície.

Figura 35 - Espectros de absorção UV-VIS com concentração de 20ppm



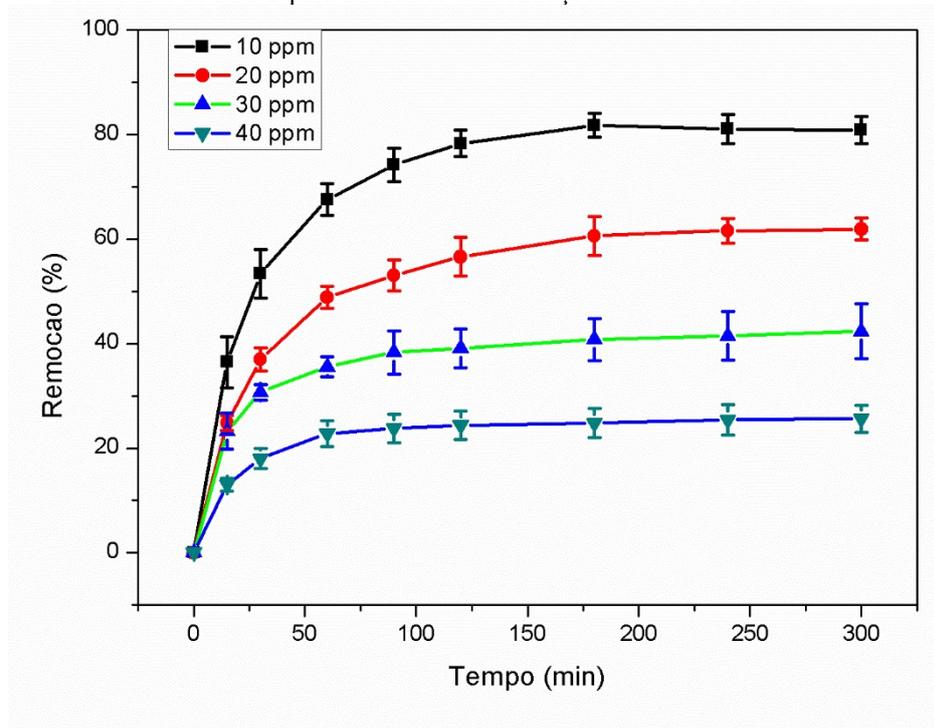
Fonte: A Autora, 2020.

Com a comprovação da boa capacidade adsortiva do material compósito, foram realizados outros experimentos mais específicos do campo da adsorção: Cinética e Equilíbrio.

4.6.1 Cinética

A Figura 36 mostra a porcentagem de remoção (%) de azul de metileno pelas fibras de poliestireno/óxido de grafeno em função do tempo de interação a partir de meios aquosos para diferentes concentrações iniciais de corante: 10, 20, 30 e 40 ppm (mg/L). É possível observar que em todas as concentrações a remoção ocorreu de forma mais rápida nos 30 minutos iniciais, apresentando uma taxa de remoção mais lenta após este tempo. Este fenômeno está associado à disponibilidade de sítios ativos do óxido na superfície da membrana, os quais são ocupados nos primeiros minutos de interação. Como consequência, há uma redução de quantidade de sítios, que com a presença do corante aderido à superfície da membrana causam dificuldade provocando uma adsorção mais lenta conforme o tempo avance. Já a taxa de remoção foi maior em baixas concentrações (10 e 20 ppm), acima de 50%, enquanto concentrações mais altas (30 e 40 ppm), obtiveram taxa de remoção menor, acima de 20%, porém com uma taxa de adsorção mais rápida. Ou seja, conforme é aumentada a concentração inicial de azul de metileno, mais rápido o sistema atinge o equilíbrio de adsorção.

Figura 36 - Efeito do tempo de interação na porcentagem de remoção de azul de metileno pelas membranas de PSOG para diferentes concentrações iniciais de corante



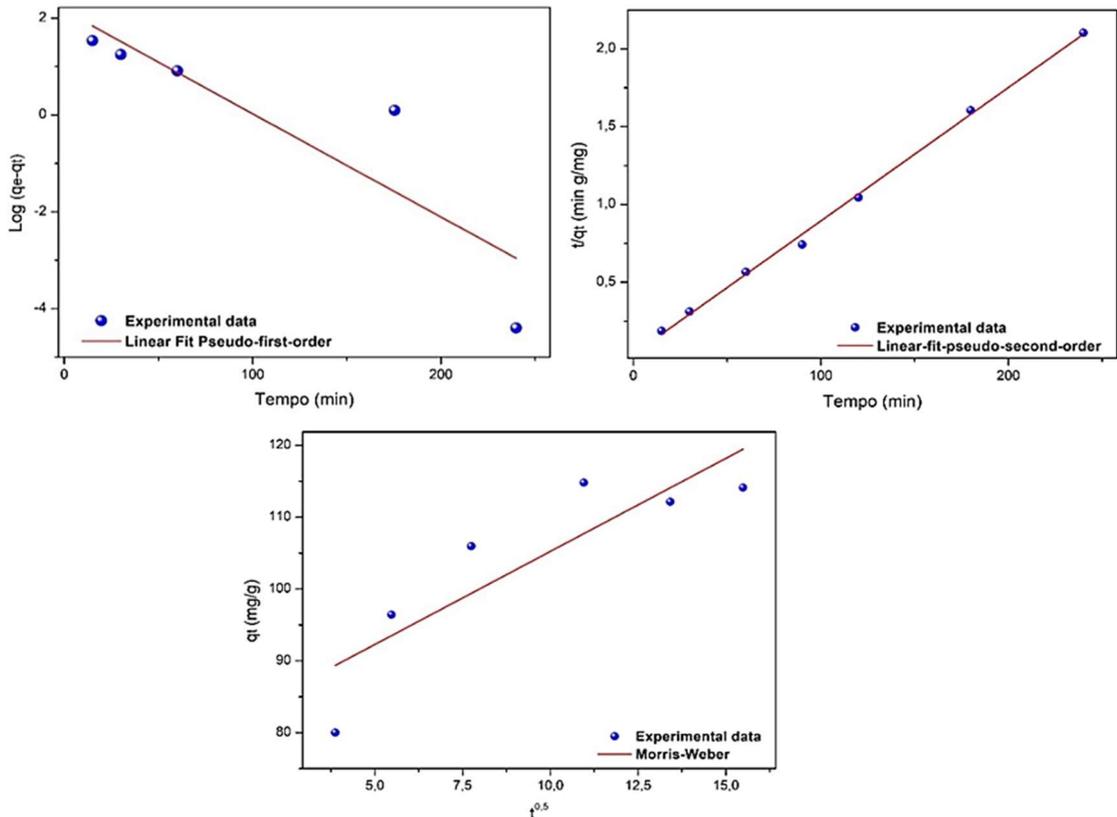
Fonte: A Autora, 2020.

4.6.1.1 Cinética de Adsorção

Para investigar como ocorre a velocidade de adsorção em função do tempo de equilíbrio, ajustou-se os dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Morris Weber, mostrados graficamente na Figura 37 (SRINIVASAN *et al.*, 2020).

Com base nos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 4, pode-se observar que a cinética do sistema corante azul de metileno-PSOG é melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que a interação predominante entre adsorvato/adsorvente é de natureza química (SAHNOUN *et al.*, 2018). Propõe-se que isso se deva as ligações e interações químicas existentes entre a fibra de PSOG e o corante azul de metileno.

Figura 37 - Ajuste linear de dados experimentais para adsorção do azul de metileno em fibras de PSOG usando a pseudo-primeira ordem, a pseudo-segunda ordem e Morris Weber



Fonte: A Autora, 2020.

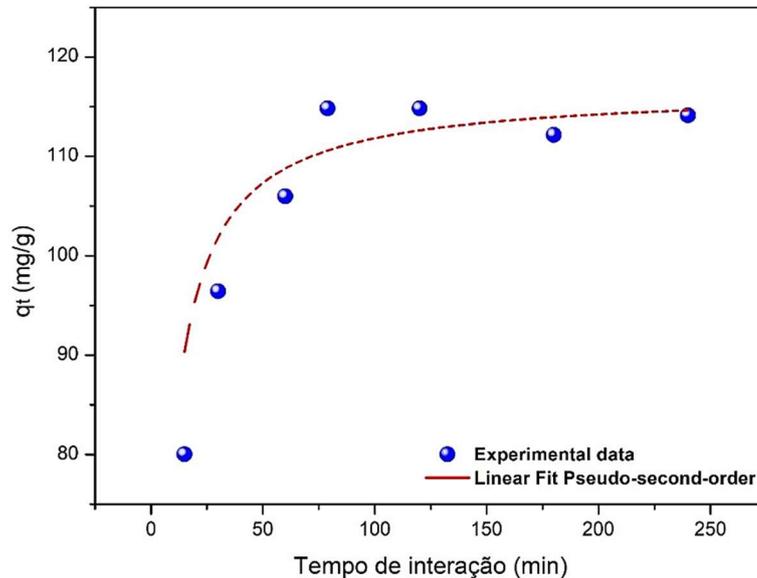
Tabela 5 - Ajuste dos dados experimentais para a adsorção do azul de metileno na fibra de PSOG de acordo com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Morris-Weber

	Primeira Ordem			Segunda Ordem			Morris-Weber	
	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$			$q_t = k_{id}(t)^{0.5} + D$	
$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_{id} (min ⁻¹)	R^2
114	2,30	143,22	0,661	$1,96 \cdot 10^{-3}$	116,69	0,99	2,59	0,699

Fonte: A Autora, 2020.

Pode-se observar na Figura 38 a boa correlação da capacidade adsorptiva experimental no equilíbrio ($q_e = 114$ mg/g) com o modelo teórico de pseudo-segunda ordem ($q_t = 116,69$ mg/g).

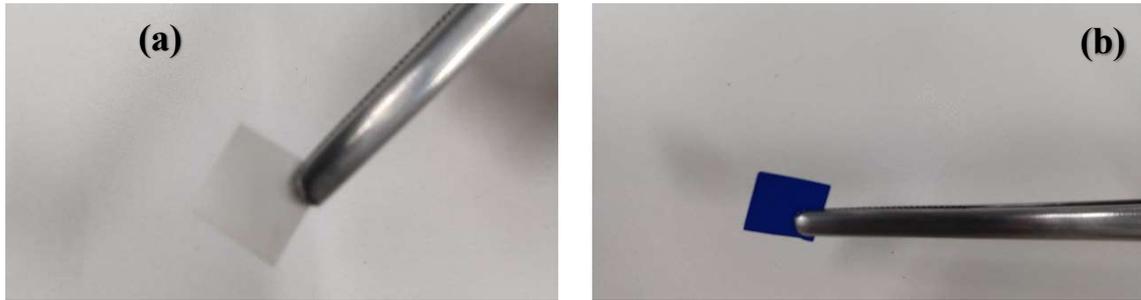
Figura 38 - Ajuste dos dados experimentais de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para a adsorção do MB em membranas de PS/OG



Fonte: A Autora, 2020.

Nas Figuras 39 e 40 são mostradas as membranas de poliestireno pura e a de poliestireno recoberta por óxido de grafeno respectivamente, utilizadas antes e após a adsorção do corante azul de metileno.

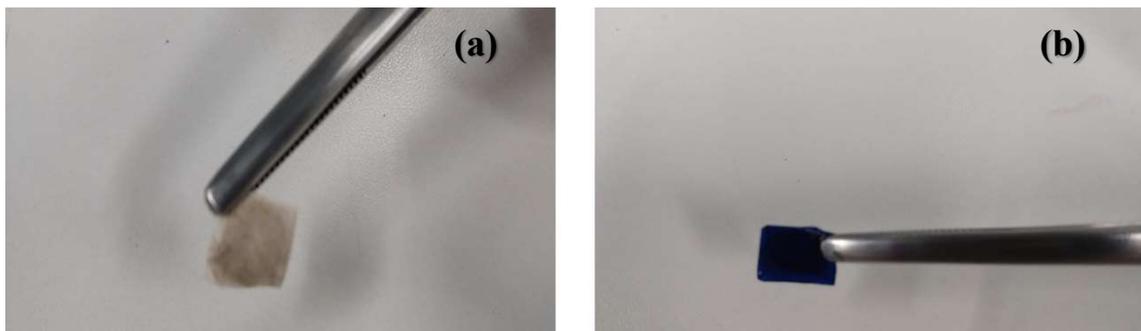
Figura 39 - Membrana de poliestireno antes(a) e após(b) da adsorção de azul de metileno a 40 ppm



Fonte: A Autora, 2020.

É possível observar através da comparação entre as figuras 39(b) e 40(b) que a membrana tratada pelo óxido após os 300 minutos de agitação, ficou visivelmente mais escura do que a de poliestireno pura, indicando o seu maior poder de adsorção.

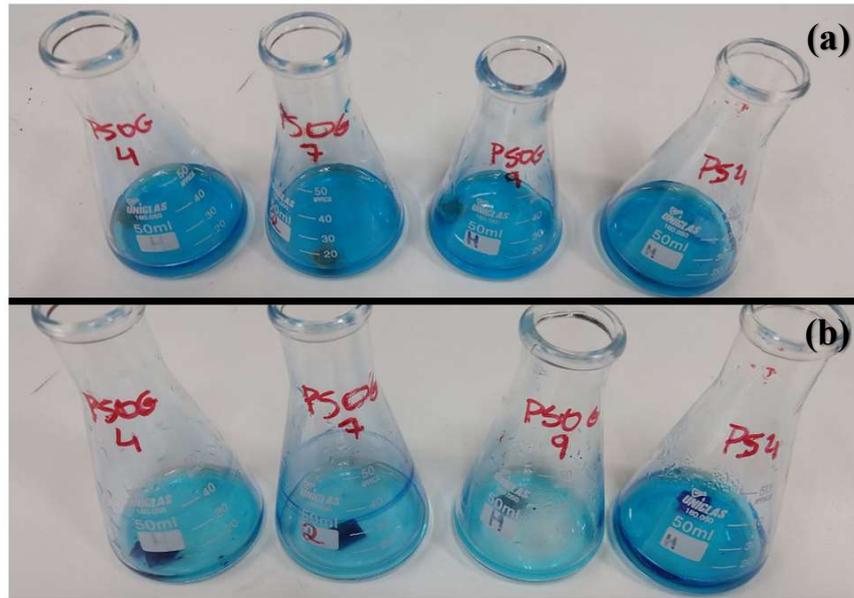
Figura 40 - Membrana de poliestireno revestida por óxido de grafeno antes (a) e após (b) a adsorção de azul de metileno a 40 ppm



Fonte: A Autora, 2020.

Na Figura 41 são visualizadas as amostras de poliestireno revestidas pelo óxido de grafeno e a amostra de poliestireno pura antes e após a cinética, no tempo de 300 minutos a 300 rpm. É visível que a fibra revestida pelo óxido de grafeno adsorveu uma maior quantidade do azul de metileno, mostrando uma solução mais clara no fim do procedimento. Já para o poliestireno puro, é possível visualizar que a cor da solução não clareou tanto quanto o composto.

Figura 41 - Antes (a) e após (b) o procedimento de cinética das amostras de 30 ppm

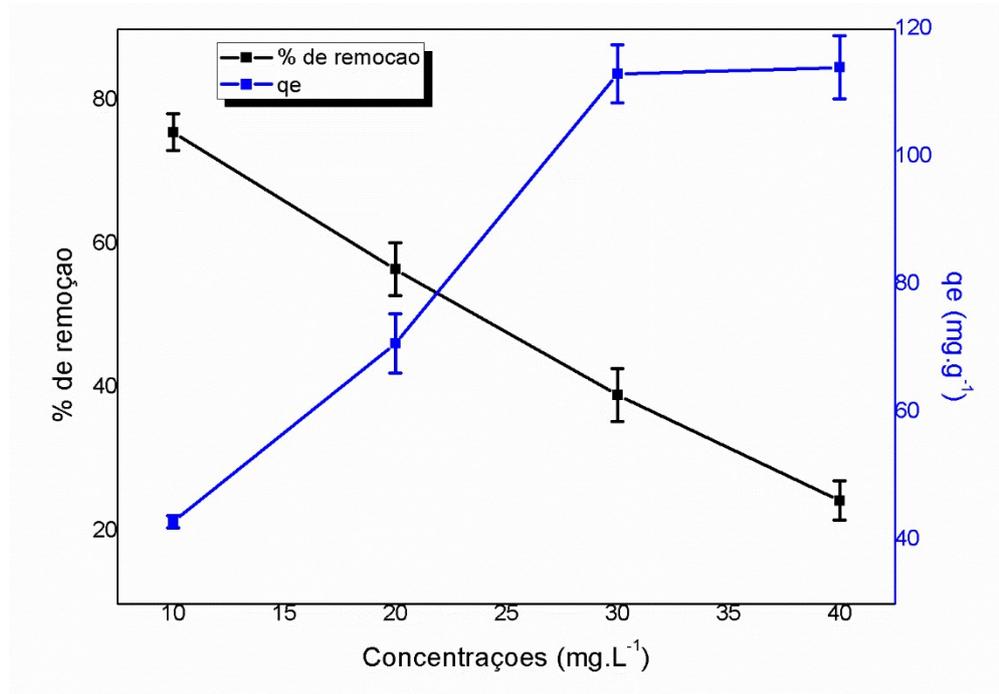


Fonte: A Autora, 2020.

4.6.2 Equilíbrio

Na cinética (Figura 36), foi possível observar que para todas as concentrações analisadas o equilíbrio começa a ser atingido a partir de 120 minutos. Com o tempo de equilíbrio adotado, foram realizados cálculos da capacidade adsortiva q_e (mg.g^{-1}) e da eficiência da remoção (%) em função das diferentes concentrações. O gráfico apresentado na Figura 42 mostra que, conforme a concentração inicial aumenta, a porcentagem de remoção diminui, ao mesmo tempo em que a capacidade adsortiva das membranas de poliestireno revestidas por óxido de grafeno aumenta, até atingir o seu valor máximo (de aproximadamente 114 mg.g^{-1})

Figura 42 - Efeito da concentração inicial de azul de metileno sobre a porcentagem (%) e a capacidade de remoção (mg/g) da membrana PSOG



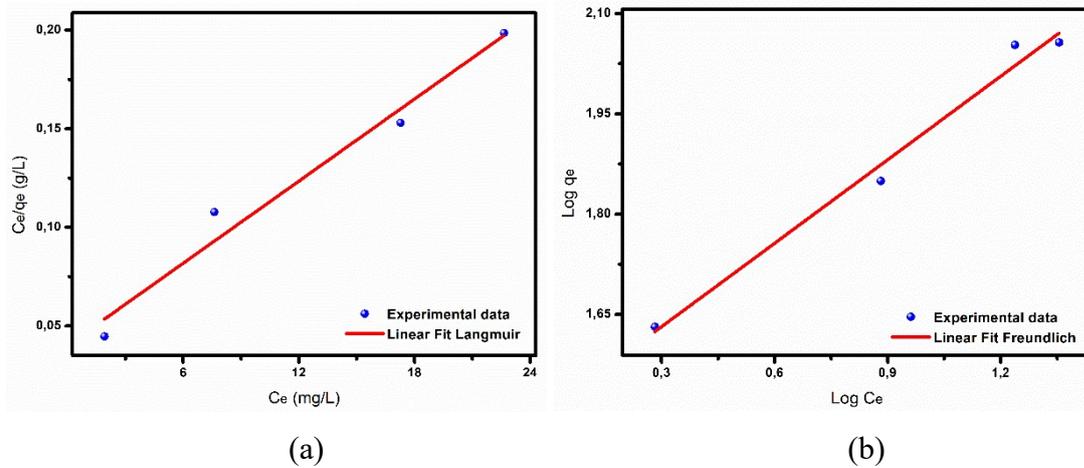
Fonte: A Autora, 2020.

4.6.2.1 Isotermas de Adsorção

Para melhor compreensão do processo que envolve a adsorção do azul de metileno na superfície da membrana de PSOG no equilíbrio, foram analisados os dados experimentais utilizando os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

Os valores das constantes de cada isoterma foram determinados a partir da inclinação e interseção do gráfico de C_e/q_e versus C_e Figura 43 (a) e $\log q_e$ versus $\log C_e$, Figura 43 (b) respectivamente.

Figura 43 - Ajuste linear de dados experimentais para adsorção de azul de metileno em membranas de PSOG usando os modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir



Fonte: A Autora, 2020.

Na Tabela 6, apresentam-se os valores dos parâmetros das isotermas a partir dos dados experimentais. A partir do coeficiente de correlação, é possível afirmar que o modelo de Freundlich fornece uma descrição mais adequada da interação azul de metileno - PSOG.

Um primeiro fator a indicar a afinidade do azul de metileno - PSOG é o valor da constante n (0,4) (quanto mais perto de 1 o valor de n estiver, mais favorável é a interação entre adsorvato e o material adsorvente) (ALINEZHAD; ZABIHI, KAHFROUSHAN, 2020).

Dessa maneira, pode-se sugerir que a adsorção ocorre em multicamada através de uma superfície heterogênea, onde os sítios ativos possuem diferentes energias de adsorção (HO; PORTER; MCKAY, 2002).

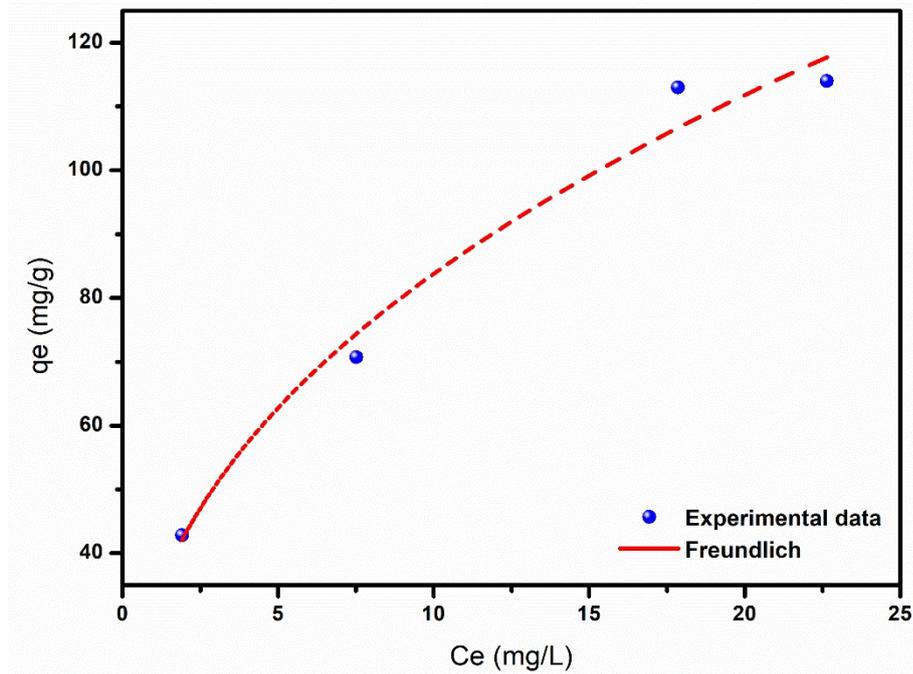
Tabela 6 - Ajuste dos dados experimentais para a adsorção do azul de metileno em fibras PSOG de acordo com os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich

$q_{e,exp}$ (mg/g)	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	$1/n$	R^2
114	144,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,96	32,14	0,4	0,98

Fonte: A Autora, 2020.

Na figura 44 é mostrado o ajuste dos dados experimentais pela isoterma de Freundlich, que é o modelo mais indicado.

Figura 44 - Ajuste dos dados experimentais de acordo com o modelo de isoterma de Freundlich para a adsorção do azul de metileno em fibras de PSOG



Fonte: A Autora, 2020.

4.6.3 Comparativo com estudos anteriores

Com objetivo de comparar os resultados obtidos com outros estudos, a Tabela 7 abaixo traz trabalhos anteriores mostrando exemplos com outros tipos de adsorvatos (corantes), com suas respectivas capacidades adsorptivas (q_e), modelo isotérmico e as condições de pH para cada sistema.

Para todos os estudos, foi investigado um compósito polimérico ou um material à base de grafeno como adsorvente. Verifica-se que para os corantes aniônicos e reativos (por exemplo, microesferas de poliamida-carbono – Rodamina B, $19,90 \text{ mg.g}^{-1}$; PSOG-Preto Reativo 19, $13,00 \text{ mg.g}^{-1}$), a capacidade adsorptiva é menor em comparação com o azul de metileno catiônico ($114,00 \text{ mg.g}^{-1}$ para PSOG - Azul de Metileno). Isso pode ser explicado pelo tamanho molecular, formato e peso consideravelmente maiores dos corantes reativos, que aumentam a resistência à transferência de massa e o acesso do sorbato aos sítios ativos do adsorvente (FRAGA *et al.*, 2020). Frente a estes outros trabalhos da literatura, é possível afirmar que o trabalho atual feito de poliestireno/óxido de grafeno foi realizado com êxito, obtendo resultados satisfatórios.

Tabela 7 - Avaliação comparativa de diferentes compósitos poliméricos e derivados de grafeno na adsorção de corantes

Adsorvente	Adsorvato	Isoterma	q _e (mg/g)	Tempo de Equil. (min)	pH	Referências
OG	Amarelo Básico 28	Langmuir	25	100	7	Konicki et al. (2017)
Microesferas de poliamida-carbono	Rodamina B	Langmuir	19,90	90	7	Saleh e Ali (2018)
OG	Azul de Metileno	Langmuir	196,80	120	7,5–10,0	Bu et al. (2020)
Fe₃O₄-OG	Azul de Metileno	Langmuir	131,10	120	9,0–10,0	Ganesan et al. (2018)
Tiosemicarbazida -OG	Azul de Metileno	Langmuir	596,64	120	10	Bu et al. (2020)
Multicamada NH-GO	Azul de Metileno	Langmuir	3036,43	5	12	Fraga et al. (2020)
PSOG	Preto Reativo 19	Freundlich	13	70	7	Azizi et al. (2019)
PSOG	Azul de Metileno	Freundlich	114	120	5,7	Trabalho atual

Fonte: A Autora, 2020.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou o processo de obtenção e caracterização de membranas de poliestireno revestidas por óxido de grafeno por meio do método de eletrofiação e sua aplicabilidade na área da remediação. A eletrofiação se mostrou uma interessante técnica, pois possibilitou a obtenção de fibras lisas, com morfologia bem definida e com ausência de defeitos, como mostrado nas imagens de MEV.

O óxido de grafeno obtido através do método de Hummers modificado exibiu um procedimento barato, simples e de grande potencial por fornecer elevada quantidade de matéria prima para produção.

Através dos resultados é possível afirmar que o óxido de grafeno revestiu o poliestireno com sucesso. Embora a análise termogravimétrica do compósito não tenha mostrado uma alteração significativa na resistência à temperatura, foi possível identificar que 87% do compósito é formado por poliestireno e 13% de óxido de grafeno.

Por meio dos estudos de isotermas de adsorção, verificou-se a partir do coeficiente de correlação, que o modelo de Freundlich descreve melhor a interação da fibra de PSOG com o azul de metileno. Já no modelo cinético, o que melhor descreveu foi o modelo de pseudo-segunda ordem, o que indicou que a interação predominante entre a fibra de PSOG e o corante azul de metileno é de natureza química.

A técnica UV-Vis mostrou que o material obtido apresentou o dobro da capacidade adsortiva do corante azul de metileno, se comparado ao poliestireno puro, evidenciando que o compósito possui boas propriedades adsortivas. Desta forma, este material se torna promissor para aplicações na área de remediação ambiental.

5.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para atividades futuras sugere-se que seja feita uma análise maior da membrana recoberta pelo óxido através de um estudo do pH para melhorar a capacidade adsortiva, estudo de rotação, estudo de ponto de carga 0 e estudo dessortivo. Além de melhorar a deposição do óxido de grafeno na superfície do material compósito.

REFERÊNCIAS

- ALCARAZ-ESPINOZA, José; CHAVEZ-GUAJARDO, Alicia; MEDINA-LLAMAS, Juan; ANDRADE, Cesar; MELO, Celso. Hierarchical composite polyaniline–(electrospun polystyrene) fibers applied to heavy metal remediation. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 13, p. 7231-7240, 2015.
- AL-GAASHANI, R.; NAJJAR, A.; ZAKARIA, Y.; MANSOUR, S.; ATIEH, A. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 14439-14448, 2019.
- ALINEZHAD, Hossein; ZABIHI, Mohammad; KAHFROUSHAN, Davoud. Design and fabrication the novel polymeric magnetic boehmite nanocomposite (boehmite@ Fe₃O₄@ PLA@ SiO₂) for the remarkable competitive adsorption of methylene blue and mercury ions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, p. 109515, 2020.
- AMADO, F. D. R. **Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso eletrodiálise no tratamento de efluentes industriais**. 143 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- AMADUCI, Marcia Regina Lombardo. **Efeitos do campo eletromagnético em células e bactérias**. 102p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Campinas, SP, 2007.
- ARANTES, S. C. V. **Filmes baseados em PVOH e grafeno para aplicações biomédicas**. Dissertação de mestrado (Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros) – Universidade do Minho, 2018.
- ARVAND, M.; SOHRABNEZHAD, SH.; MOUSAVI, M. F.; SHAMSIPUR, M.; ZANJANCHI, M. A. Electrochemical Study of Methylene Blue Incorporated Into Mordenite Type Zeolite and its Application for Amperometric Determination of Ascorbic Acid in Real Samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 491, p. 193-201, 2003.
- ASSIS, Odilio BG. Alteração do caráter hidrofílico de filmes de quitosana por tratamento de plasma de HMDS. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 603-606, 2010.
- AUSSAWASATHIEN, Darunee; SAHASITHIWAT, Somboon; MENBANGPUNG, Laongdao. Electrospun camphorsulfonic acid doped poly (o-toluidine)–polystyrene composite fibers: Chemical vapor sensing. **Synthetic metals**, v. 158, n. 7, p. 259-263, 2008.
- AZEVEDO, R. B. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. **Nanotecnologia**, v. 1, p. 208, 2006
- AZIZI, A.; MONIRI, E.; HASSANI, A.; PANAH, A.; MIRALINAGHI, M. Polymerization of graphene oxide with polystyrene: Non-linear isotherms and kinetics studies of anionic dyes. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 559-565, 2019.

AZIZI, Sadegh; SEIFI, Majid; ASKARI, Mohammad Bagher. NiFe anchored to reduced graphene oxide as a low-cost and high-performance electrode material for supercapacitor applications. **Physica B: Condensed Matter**, v. 600, p. 412606, 2021.

Baker SC, Atkin N, Gunning PA, Granville N, Wilson K, Wilson D. Characterisation of electrospun polystyrene scaffolds for three-dimensional in vitro biological studies. **Biomaterials**, v. 27, n. 16, p. 3136-3146, 2006.

BALANDIN, Alexander; GHOSH, Suchimita; BAO, Wenzhong; CALIZO, Irene; TEWELDEBRHAN, Desalegne; LAU, Chun. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902–907, mar. 2008. DOI: 10.1021/nl0731872.

BARBOSA, Ada Azevedo. **Degradação de corantes alimentícios utilizando processos fotocatalíticos**, 2019. Tese de Doutorado. Recife, PE, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

BASHIRI, Hadis; OROUJI, Samaneh. A new isotherm for multilayer gas adsorption on heterogeneous solid surfaces. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 134, n. 1, p. 1594, 2015

BEBER, Andriei José. **Comportamento estrutural de vigas de concreto armado reforçadas com compósitos de fibra de carbono**. Tese de Doutorado. Porto Alegre, RS, Brasil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul–UFRGS, 2003.

BEZERRA, AVA. **Síntese, Caracterização e Avaliação da Atividade Biocida de Nanopartículas de Prata em Filmes de Poliestireno**. TCC de Graduação, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2015.

Bhardwaj, N., Kundu, S.C. Electrospinning: *A fascinating fiber fabrication technique*. **Biotechnology Advances** 28 (2010) 325–347.

BOLOTIN, K.I.; SIKES, K.J.; JIANG, Z.; KLIMA, M.; FUDENBERG, G.; HONE, J.; KIM, P.; STORMER, H. L. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. **Solid State Communications**, v. 146, n. 9–10, p. 351–355, jun. 2008. DOI: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.

BORRELLY, Daniel Fernandes. **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2002.

BOTAN, Rodrigo; NOGUEIRA, Telma; LONA, Liliane; WYPYCH, Fernando. Síntese e caracterização de nanocompósitos esfoliados de poliestireno: hidróxido duplo lamelar via polimerização in situ. **Polímeros**, 2011.

BU, Jiaqi; YUAN, Lu; ZHANG, Na; LIU, Dong; MENG, Yong; PENG, Xin. High-efficiency adsorption of methylene blue dye from wastewater by a thiosemicarbazide functionalized graphene oxide composite. **Diamond and Related Materials**, v. 101, p. 107604, 2020.

BURTON, Allen; ONG, Kenneth; REA, Thomas; CHAN, Ignatius. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: a critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1-2, p. 75-90, 2009.

CALLISTER, Jr; CIÊNCIA, W. D.; **DE MATERIAIS, Engenharia**. Uma introdução. 8^a Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber, São Paulo, v. 430, n. 2004, 2004.

CAO, J., WEI, L.; HUANG, Q.; WANG, L.; HAN, S.; **Chemosphere**, 38, 3, pág. 566, 1999.

CAPLINS, Benjamin W.; HOLM, Jason D.; KELLER, Robert R. Orientation mapping of graphene in a scanning electron Microscope. **Carbon**, 2019.

CARREIRA, M. F. **Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2006.

CARVALHO, Maria Gabriela; ÁVILA, A. F.; VAN PETTEN, A. M. V. N. Estudo da influência da adição de nanofolhas de grafeno nas propriedades térmicas de nanocompósitos poliméricos. **Iberoamericana Polimeros**, v. 12, n. 1, p. 13-22, 2011.

CHE, Dandan et al. Recent advances and applications of polydopamine-derived adsorbents for sample pretreatment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 1-14, 2017.

CHEN, T.; ZENG, B.; LIU, J.; DONG, J.; LIU, X.; WU, Z.; YANG, X.; LI, Z. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 188, p. 12051, 2009.

CHIPARA, Dorina; MACOSSAY, Javier; BARRA, Ana; CHIPARA, A.; EUBANKS, Thomas; CHIPARA, Mircea. Raman spectroscopy of polystyrene nanofibers—Multiwalled carbon nanotubes composites. **Applied Surface Science**, v. 275, p. 23-27, 2013.

CHRONAKIS, Ioannis S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process: a review. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 167, n. 2, p. 283-293, 2005.

CINELLI, G.; CUOMO, F.; AMBROSONE, L.; COLELLA, M.; CEGLIE, A.; VENDITTI, F.; LOPEZ, F. Photocatalytic degradation of a model textile dye using Carbon-doped titanium dioxide and visible light. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, p. 71–77, 2017.

COLLINS, G.; FEDERICI, J.; IMURA, Y.; CATALANI, L. Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: a review of issues and complications. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 4, p. 044701, 2012.

COOLS, P.; DECLERCQ, H.; GEYTER, N.; MORENT, R. A stability study of plasma polymerized acrylic acid films. **Applied Surface Science**, v. 432, p. 214-223, 2018.

CORRADINI, M. G. **Synthetic Food Colors**. University of Massachusetts Amherst, p. 1-6 2018.

COSTA, C.; SILVA, D.; SENNA, L.; CESAR, D. Síntese e caracterização do óxido de grafite como precursor de folhas de grafeno. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis. 2014.

COSTA, Rodrigo; OLIVEIRA, Juliano; PAULA, Gustavo; PICCIANI, Paulo; MEDEIROS, Eliton; RIBEIRO, Caue; MATTOSO, Luiz. Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.

COSTA, Rodrigo; OLIVEIRA, Juliano; PAULA, Gustavo; PICCIANI, Paulo; MEDEIROS, Eliton; RIBEIRO, Caue; MATTOSO, Luiz. Eletrofiação de polímeros em solução: parte II: aplicações e perspectivas. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 178-185, 2012.

DAMASCENO, Barbara Souza; DA SILVA, Anderson Felipe Viana; DE ARAÚJO, Ana Cláudia Vaz. Dye adsorption onto magnetic and superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles: a detailed comparative study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 103994, 2020.

DAS, Lopamudra; DAS, Papita; BHOWAL, Avijit; BHATTACHARIEE, Chiranjib. Synthesis of hybrid hydrogel nano-polymer composite using Graphene oxide, Chitosan and PVA and its application in waste water treatment. **Environmental Technology & Innovation**, p. 100664, 2020.

DAVIES, John; NUNNERLEY, Caroline S.; BRISLEY, Anneli C.; SUNDERLAND, Robert F.; EDWARDS John S.; KRUGER, Per; KNES, Rudolf; PAUL, Alan J., HIBBERT, Steve. Argon plasma treatment of polystyrene microtiter wells. Chemical and physical characterisation by contact angle, ToF-SIMS, XPS and STM. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 174, n. 3, p. 287-295, 2000.

DE CARVALHO, Terezinha; FUNGARO, Denise; IZIDORO, Juliana. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, 2010.

DE LUNA, Luis A.V.; SILVA, Thiago; NOGUEIRA, Raquel; KUMMROW, Fabio; UMBUZEIRO, Gisela. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. **Journal of hazardous materials**, v. 276, p. 332-338, 2014.

DE OLIVEIRA, H., C. **Utilização de nanomateriais de grafite para adsorção de corantes têxteis aniônicos**. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Recife, 2016.

DEDAVID, Berenice; GOMES, Carmem; MACHADO, Giovanna. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. **EdiPUCRS**, 2007.

DENARI, Gabriela Bueno; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. São Carlos: **IQSC**, 2012.

DOMINGUES, S. H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno**. 2013. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná.

EGERTON, R. F. **Physical principles of electron microscopy**. New York: Springer, 2005.

EZZATI, Rohollah. Derivation of pseudo-first-order, pseudo-second-order and modified pseudo-first-order rate equations from Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, p. 123705, 2020.

FAUST, Samuel D.; ALY, Osman M. **Adsorption processes for water treatment**. Elsevier, 2013.

FENG, Chuting; REN, Penggang; HUO, Meixia; DAI, Zhong; LIANG, Di; JIN, Yanling, REN, Fang. Facile synthesis of trimethylammonium grafted cellulose foams with high capacity for selective adsorption of anionic dyes from water. **Carbohydrate Polymers**, p. 116369, 2020.

FERREIRA, José Carlos Correia de Gouveia. **Estudo da degradabilidade de poliestireno modificado quimicamente**. 2004. Tese de Doutorado. Universidade do Minho–Braga–Portugal.

FERREIRA, Lúcia Marisa Vieira. **Revestimentos hidrofóbicos**. 2013. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências e Tecnologia.

FRAGA, Tiago; LIMA, Letticia; SOUZA, Ziani; CARVALHO, Marilda; FREIRE, Eleonora; GHISLANDI, Marcos; MOTTA, Mauricio. Amino-Fe₃O₄-functionalized graphene oxide as a novel adsorbent of Methylene Blue: kinetics, equilibrium, and recyclability aspects. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-10, 2018.

FRAGA, Tiago; SOUZA, Ziani; FRAGA, Daysianne; CARVALHO, Marilda; FREIRE, Eleonora; GHISLANDI, Marcos; SOBRINHO, Maurício. Comparative approach towards the adsorption of Reactive Black 5 and methylene blue by n-layer graphene oxide and its amino-functionalized derivative. **Adsorption**, v. 26, n. 2, p. 283-301, 2020.

GANESAN, Vinodha; LOUIS, Cindrella; DAMODARAN, Shima Porumpathparambil. Graphene oxide-wrapped magnetite nanoclusters: a recyclable functional hybrid for fast and highly efficient removal of organic dyes from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2176-2190, 2018.

GEIM, Andre K.; NOVOSELOV, Konstantin S. The rise of graphene. **Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals**. 2010. p. 11-19.

GENG, Junjie; YIN, Yuwei; LIANG, Qianwei; ZHU, Zhaojun; LUO, Hanjin. Polyethyleneimine cross-linked graphene oxide for removing hazardous hexavalent chromium: adsorption performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 1497-1510, 2019.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

GÓMEZ. N, C.; BURGHARD, M.; KERN, K. Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets. **Nano Letters**, v. 8, n. 7, p. 2045–2049, jul. 2008. DOI: 10.1021/nl801384y.

Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Bianchi, M. L.; Oliveira, L. C. A.; Pereira, E. I.; Dallago, R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**, v.31, p.1386-1931, 2007

GONDIM, Amanda Duarte. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes (α -tocoferol e BHT)**. 2009. Tese (Doutorado em Química)-Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

GORZA, Filipe; PEDRO, Graciela; SILVA, Romário; LLAMAS, Juan; ALCARAZ-ESPINOZA, José; CHÁVEZ-GUAJARDO, Alicia; MELO, Celso. Electrospun polystyrene-(emeraldine base) mats as high-performance materials for dye removal from aqueous media. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 82, p. 300-311, 2018.

GUERRINI, Lilia; BRANCIFORTI, Marcia; BRETAS, Rosario; OLIVEIRA, Mauricio. Eletrofiliação do poli (álcool vinílico) via solução aquosa. **POLIMEROS CIENCIA E TECNOLOGIA**, v. 16, n. 4, p. 286, 2006.

GUO, Liangqia et al. Three-dimensional Fe₃O₄-graphene macroscopic composites for arsenic and arsenate removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 298, p. 28-35, 2015.

GUO, Wenji; CHEN, Jianbo; SUN, Suqin; ZHOU, Qun. In situ monitoring the molecular diffusion process in graphene oxide membranes by ATR-FTIR spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 13, p. 7451-7456, 2016.

GUPTA, Vinod; JAIN, Rajeev; MITTAL, Alok; SALEH, Tawfik; NAYAK, Arunima; AGARWAL, Shilpi; SIKARWAR, Shalini. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 1, p. 12-17, 2012.

HABERT, Alberto Cláudio. **Processos de separação por membranas**. Editora E-papers, 2006.

HAGE JR, Elias. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros**, v. 8, n. 2, p. 6-9, 1998.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, air, and soil pollution**, v. 141, n. 1-4, p. 1-33, 2002.

HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009.

HUANG, Z.; ZHANG, Y.; RAMAKRISHNA, S.; LIM, C.. Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers. **Polymer**, v. 45, n. 15, p. 5361-5368, 2004.

HUMMERS JR, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

ISIK, Tuğba; DEMIR, Mustafa M. Tailored electrospun fibers from waste polystyrene for high oil adsorption. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 18, p. e00084, 2018.

JIAO, J.; WANG, J.; LI, M.; LI, J.; LI, Q.; QUAN, Q.; CHEN, J. Simultaneous determination of three azo dyes in food product by ion mobility spectrometry. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 1025, p. 105–109, 2016.

JÚNIOR, J. A.; ÁVILA, A. F.; TRIPLETT, M. H. Caracterização Morfológica de Nanomembranas de Poliamida-66 Dopadas com Grafeno Obtidas por Electrospinning. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 1, p. 74-81, 2013.

KAKIAGE, Masaki; ODA, Shuhei. Nanofibrous hydroxyapatite composed of nanoparticles fabricated by electrospinning. **Materials Letters**, v. 248, p. 114-118, 2019.

KALANTARI, Mahsa; DU, Rong; AYRANCI, Cagri; BOLUK, Yaman. Effects of interfacial interactions and interpenetrating brushes on the electrospinning of cellulose nanocrystals-polystyrene fibers. **Journal of colloid and interface science**, v. 528, p. 419-430, 2018.

KANJWAL, Muzafar A.; LO, Kenneth Kin Shing; LEUNG, Wallace Woon-Fong. Graphene composite nanofibers as a high-performance photocatalyst for environmental remediation. **Separation and Purification Technology**, v. 215, p. 602-611, 2019.

KONICKI, Wojciech; ALEKSANDRZAK, Małgorzata; MIJOWSKA, Ewa. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 123, p. 35-49, 2017.

KONICKI, Wojciech; ALEKSANDRZAK, Małgorzata; MOSZYNSKI, Dariusz; MIJOWSKA, Ewa. Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of colloid and interface science**, v. 496, p. 188-200, 2017.

KOO, J. H. **Polymer nanocomposite, processing, characterization and applications**. New York: Mc Graw-Hill. 272p. 2006.

KORZUN, T.; MUNHENZVA, I.; ESCOBEDO, J. O.; STRONGIN, R. M. Dyes and Pigments Synthetic food dyes in electronic cigarettes. **Dyes and Pigments**, v. 160, p. 509–513, 2019.

KUDUS, Muhammad; ZAKARIA, Muhammad; AKIL, Hazizan; ULLAH, Faheem; JAVED, Fatima. Oxidation of graphene via a simplified Hummers' method for graphene-diamine colloid production. **Journal of King Saud University-Science**, 2019.

Kulkarni A., Bambole V.A., Mahanwar P.A. Electrospinning of Polymers, Their Modeling and Applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 49: 427–441, 2010.

KULKARNI, A.; BAMBOLE, V. A.; MAHANWAR, P. A. Electrospinning of polymers, their modeling and applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 49, n. 5, p. 427-441, 2010.

KUMAR, Palaniswamy; SUNDARAMURTHY, Jayaraman; SUNDARRAJAN, Subramanian; BABU, Veluru; SINGH, Gurdev; ALLAKHVERDIEV, Suleyman; RAMAKRISHNA, Seeram. Hierarchical electrospun nanofibers for energy harvesting, production and environmental remediation. **Energy & environmental science**, v. 7, n. 10, p. 3192-3222, 2014.

Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N. (2002), Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, 25, 78-82.

LAGERGREN, Stan. **Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe**. v. 24. p. 1-39, 1898.

LAZARIDIS, N. K., KARAPANTSIOS, T. D., GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**. v. 37, p. 3023-3033, 2003.

LEE, C.; WE, Xiaoding; KYSAR, Jeffrey; HONE, James. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 18 jul. 2008. DOI: 10.1126/science.1157996.

LI, Xiao-Shui et al. Preparation of magnetic poly (diethyl vinylphosphonate-co-ethylene glycol dimethacrylate) for the determination of chlorophenols in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1265, p. 24-30, 2012.

LI, Yilong; PIONTECK, Jurgen; POTSCHEKE, Petra, VOIT, Brigitte. Thermal annealing to influence the vapor sensing behavior of co-continuous poly (lactic acid)/polystyrene/multiwalled carbon nanotube composites. **Materials & Design**, v. 187, p. 108383, 2020.

LI, Yingru; GAI, Tao; SHAO, Lang; TANG, Hao; LI, Rui; YANG, Shanli; WANG, Shaofei; WU, Qian; REN, Yiming. Synthesis of sandwich-like Mn₃O₄@ reduced graphene oxide nano-composites via modified Hummers' method and its application as uranyl adsorbents. **Heliyon**, v. 5, n. 6, p. e01972, 2019.

LONG, Yun-Ze; YAN, Xu; WANG, Xiao; ZHANG, Jun; YU, Miao. Electrospinning: The Setup and Procedure. **Electrospinning: Nanofabrication and Applications**. William Andrew Publishing, 2019. p. 21-52.

MAGNO, Lais Nogueira. **Látex de mangabeira para aplicações biomédicas e tecnológicas**. 2013. Dissertação. Universidade Federal de Goiás.

MAHMOUDI, Morteza; SANT, Shilpa; WANG, Ben; LAURENT, Shopie; SEN, Tapas. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advanced drug delivery reviews**, v. 63, n. 1-2, p. 24-46, 2011.

MARASCU, V.; STOYANOVA, A.; STANCU, C.; DINESCU, G. The influence of plasma operation parameters on synthesis process of copper particles at atmospheric pressure. **Plasma Processes and Polymers**, v. 15, n. 1, p. 1700091, 2018.

MARTÍNEZ SUÁREZ, J. F. **Comportamiento electroquímico de colorantes antraquinónicos, azul de metileno, y compuesto afines em solución de solventes no-acuosos**. Tese-Curso de doctorado em ciências exactas, Facultad de ciências exactas. Universidad Nacional de la plata, Buenos Aires. 2017.

MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível. **Sociedade Portuguesa de Química**, v. 52, n. 3, p. 44-48, 1994.

MASEL, Richard I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. John Wiley & Sons, 1996.

MCPHEE, Colin; REED, Jules; ZUBIZARRETA, Izaskun. Wettability and wettability tests. **Developments in Petroleum Science**. Elsevier, 2015. p. 313-345.

MEDEIROS, E.; OLIVEIRA, J.; CONSOLIN, N.; PATERNO, L.; MATTOSO, L. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.

MEGELSKI, S.; STEPHENS, J.; CHASE, D.; RABOLT, J. Micro and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. **Polymer**, 2002, pp. 8456-8466.

MEHL, H.; MATOS, C.; NEIVA, E.; DOMINGUES, S.; ZARBIN, A. 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.

MOORE, W. J. **Físico Química**, volume 2, Ed. Edgard Blücher Ltda, 1976.

MORAES, E. C.; FIORIO, P. R. **Fundamentos de sensoriamento remoto**. São José dos Campos: INPE, 2002.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. Dissertação. Universidade Federal do Ceará.

NASCIMENTO, Ronaldo; LIMA, Ari; VIDAL, Carla; MELO, Diego; RAULINO, Giselle. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

NETO, Flaminio Levy; PARDINI, Luiz Claudio. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. Editora Blucher, 2016.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. **An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes**. Chemosphere, v. 197, p. 210–227, 2018.

NOGUEIRA, Nathália Maria Barbosa. **Síntese de nanomateriais de grafeno para utilização em nanocompósitos poliméricos**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE, Pernambuco, Brasil.

NOVOSELOV, K.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S.; JIANG, Z.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, 306, 666-669, 2004.

NOVOSELOV, K.; JIANG, Z.; ZHANG, Y.; MOROZOV, S.; STORMER, H.; ZEITLER, U.; MAAN, J.; BOEBINGER, G.; KIM, P.; GEIM, A. Room-temperature quantum Hall effect in graphene. **Science**, v. 315, n. 5817, p. 1379-1379, 2007.

OLIVEIRA, Eveline Haiana Costa de. **Utilização de nanomateriais de grafite para adsorção de corantes têxteis aniônicos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco. 2016.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da Capacidade de Adsorção do Corante Azul de Metileno em Soluções Aquosas em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio. **Cerâmica**, v. 59, p. 338-344, 2013.

PERSANO, Luana; CAMPOSEO, Andrea; TEKMEK, Cagri; PISIGNANO, Dario. Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review. **Macromolecular Materials and Engineering**, WILEY-VCH Verlag, v. 298, n. 5, p. 504–520, 2013.

PHAM, Quynh P.; SHARMA, Upma; MIKOS, Antonios G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. **Tissue engineering**, v. 12, n. 5, p. 1197-1211, 2006.

PINHEIRO, A. S. **Avaliação da toxicidade e Genotoxicidade de Corantes Azo Reativos Remazol Preto B e Remazol Alaranjado 3R e da eficácia da radiação com feixes de Elétrons na Redução da Cor e Efeitos Tóxicos**. 123f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

PRASAD, A.R., RUGMINI AMMAL, P., JOSEPH, A. Effective photocatalytic removal of different dye stuffs using green synthesized zinc oxide nanogranules. **Materials Research Bulletin**, v. 102, p.116–121, 2018.

QU, Xiaolei; BRAME, Jonathon; LI, Qilin; ALVAREZ, Pedro. Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse. **Accounts of chemical research**, v. 46, n. 3, p. 834-843, 2012.

ROBATI, D.; MIRZA, B.; RAJABI, M.; MORADI, O.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V., Removal of hazardous dyes-BR12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase, **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 687-697, 2016.

ROHAIZAD, A.; SHAHABUDDIN, S.; SHAHID, M.; RASHID, N.; HIR, Z.; RAMLY, M.; AWANG, K., SIONG, C., ASPANUT, Z. Green synthesis of silver nanoparticles from catharanthus roseus dried bark extract deposited on graphene oxide for effective adsorption of methylene blue dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 103955, 2020.

SAHNOUN, S.; BOUTAHALA, M.; TIAR, C.; KAHOUL, A.. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 3-4, p. 391-398, 2018.

SALEH, Tawfik A.; ALI, Islam. Synthesis of polyamide grafted carbon microspheres for removal of rhodamine B dye and heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5361-5368, 2018.

SALEH, T.; GUPTA, V., Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. **Journal of colloid and interface science**, v. 371, n. 1, p. 101-106, 2012.

SALLES, Taís Helena Costa. **Eletrofição de nanofibras de blendas de gelatina/PVP (poli (vinil pirrolidona)) a partir de soluções de água e ácido acético**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP.

SANTOS, Samuel; SILVA, Hellismar; QUEIROZ, Juliano; RODOVALHO, Renato; MORGADO, Valdoméria. Isotermas de adsorção e calor latente de vaporização de grãos de milho. **Científica**, v. 48, n. 1, p. 17-24, 2020.

SARMA, G. K.; GUPTA, S. Sen; BHATTACHARYYA, K. G. Removal of hazardous basic dyes from aqueous solution by adsorption onto kaolinite and acid-treated kaolinite: kinetics, isotherm and mechanistic study. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 3, p. 211, 2019.

SCOTTI, R.; LIMA, E. C.; BENVENUTTI, E. V.; PIATNICKI, C. M. S.; DIAS, S. L. P.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA L. T. Azul de Metileno Imobilizado na Celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: Propriedades Eletroquímicas e Planejamento Fatorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 208-212, 2006.

SHIN, C. Filtration application from recycled expanded polystyrene. **Journal of colloid and interface science**, v. 302, n. 1, p. 267-271, 2006.

SIHN, S.; KIM, R.; HUH, W.; LEE, K.; ROY, A.. Improvement of damage resistance in laminated composites with electrospun nano-interlayers. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 3-4, p. 673-683, 2008.

SILL, T. J.; RECUM, H. A. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, n. 13, p. 1989-2006, 2008.

SILVA, A.; CIUFFI, K.; NASSAR, E.; CALEFI, O.; FARIA, E. Adsorção do corante azul de metileno em caulinita funcionalizada com β -alanina. **X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**. Guarujá-SP, 2014.

SITKO, Rafal; TUREK, Edyta; ZAWISZA, Beata; MALICKA, Ewa; TALIK, Ewa; HEIMANN, Jan; GAGOR, Anna; FEIST, Barbara; WRZALIK, Roman. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. **Dalton transactions**, v. 42, n. 16, p. 5682-5689, 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de Análise Instrumental**, 5^a ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

SMITH, Andrew M.; NIE, Shuming. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. **Accounts of chemical research**, v. 43, n. 2, p. 190-200, 2009.

SNOEIJER, Jacco H.; ANDREOTTI, Bruno. A microscopic view on contact angle selection. **Physics of Fluids**, v. 20, n. 5, p. 057101, 2008.

SOLDANO, C., MAHMOOD, A., DUJARDIN, E., Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, p.2127-2150, 2010

SONG, Y.; WANG, L.; WANG, X.; BIAN, K.; YANG, O.; LI, Y. Preparation of a new superhydrophobic nanofiber film by electrospinning polystyrene mixed with ester modified silicone oil. **Polymer Science**, v. 131, n. 17, 2014.

SRINIVASAN, P.; BOSCO, A.; KALAIVIZHI, R.; SELVI, A.; SIVAKUMAR, P. Adsorption isotherm and kinetic study of Direct Orange 102 dyes on TNJ activated carbon. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

STOLLER, M.; PARK, S.; ZHU, Y.; AN, J.; RUOFF, R. Graphene-Based Ultracapacitors. **Nano Letters**, v. 8, n. 10, p. 3498–3502, 8 out. 2008. DOI: 10.1021/nl802558y.

STORM, Mie Møller; JOHNSEN, Rune E.; NORBY, Poul. In situ X-ray powder diffraction studies of the synthesis of graphene oxide and formation of reduced graphene oxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 240, p. 49-54, 2016.

SUN, Y., WU, Q., SHI, G. Graphene based new energy materials. **Energy & Environmental Science**, 4, 1113-1132, 2011.

TRINDADE, Luciane Costa; RABELLO, Marcelo Silveira. Influência da Extrusão no Stress Cracking de Filmes de Poliestireno. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, 2016.

TRIPATHI, Manoj; MAHMOOD, Haroon; NOVEL, David; IABOB, Erica; VANZETTI, Lia; BARTALIC, Ruben; SPERANZA, Giorgio; PEGORETTI, Alessandro, PUGNO, Nicola. Nanoscale friction of graphene oxide over glass-fibre and polystyrene. **Composites Part B: Engineering**, v. 148, p. 272-280, 2018.

UYAR, Tamer; BESENBACHER, Flemming. Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. **Polymer**, v. 49, n. 24, p. 5336-5343, 2008.

VARAPRASAD, Kokkarachedu; JAYARAMUDU, Tippabattini; SADIKU, Emmanuel Rotimi. Removal of dye by carboxymethyl cellulose, acrylamide and graphene oxide via a free radical polymerization process. **Carbohydrate polymers**, v. 164, p. 186-194, 2017.

WANG, C.; YANG, H.; CHEN, F.; PENG, L.; GAO, H.; ZHAO, L. Influences of VTMS/SiO₂ ratios on the contact angle and morphology of modified super-hydrophobic silicon dioxide material by vinyl trimethoxy silane. **Results in Physics**, v. 10, p. 891-902, 2018.

WANG, Cai; ZENG, Wen; JIANG, Ting; CHEN, Xi; ZHANG, Xiao. Incorporating attapulgite nanorods into graphene oxide nanofiltration membranes for efficient dyes wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 214, p. 21-30, 2019.

WANG, W.; CHENG, W.; KONG, T.; CHENG, G. Iron nanoparticles decoration onto three-dimensional graphene for rapid and efficient degradation of azo dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 50-58, 2015.

WEBER, Walter J.; MORRIS, J. Carrell. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the sanitary engineering division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WORCH, Eckhard. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling**. Walter de Gruyter, 2012.

WU, Zijun; HUANG, Wenxing; SHAN, Xiangyi; LI, Zhili. Preparation of a porous graphene oxide/alkali lignin aerogel composite and its adsorption properties for methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 143, p. 325-333, 2019.

XU, Yanqing; WU, Mengyao; YU, Suyang; ZHAO, Yan; GAO, Congjie; SHEN, Jiangnan. Ultrathin and stable graphene oxide film via intercalation polymerization of polydopamine for preparation of digital inkjet printing dye. **Journal of Membrane Science**, v. 586, p. 15-22, 2019.

YADAV, Nisha; LOCHAB, Bimlesh. A comparative study of graphene oxide: Hummers, intermediate and improved method. **FlatChem**, v. 13, p. 40-49, 2019.

YAGUB, M. T., SEN, T. K., AFROZE, S., ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANG, S.; LI, L.; PEI, Z.; LI, C.; LV, J.; XIE, J.; WEN, B.; ZHANG, S. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of Cr (III) on graphene oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, p. 100-106, 2014.

YANG, S.; WANG, L.; ZHANG, X.; YANG, W.; SONG, G., Enhanced adsorption of congo red dye by functionalized carbon nanotube/mixed metal oxides nanocomposites derived from layered double hydroxide precursor, **Chemical Engineering J.** 275 (2015) 315-321.

YU, Chao; WANG, Cai-Feng; CHEN, Su. Facile access to graphene oxide from ferro-induced oxidation. **Scientific reports**, v. 6, p. 17071, 2016.

YUAN, Yuehua; LEE, T. Randall. Contact angle and wetting properties. **Surface science techniques**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 3-34, 2013.

ŻELECHOWSKA, K.; TRAWINSKI, B.; DRAMINSKA, S.; MAJDECKA, D.; BILEWICZ, R.; KUSZ, B. Oxygen biosensor based on carbon nanotubes directly grown on graphitic substrate. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 1308-1313, 2017.

ZENG, G. M.; HUANG, X. L. J. H.; ZHANG, C.; ZHOU, C. F.; NIU, J.; SHI, L. J.; HE, S. B.; LI, F. Micellar-Enhanced Ultrafiltration of Cadmium and Methylene Blue in

Synthetic Wastewater using SDS. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, p. 1304-1310, 2011.

ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química nova**, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.

ZOU, L.; MA, C.; LIU, J.; LI, M.; YE, M.; QIAN, G. Pretreatment of food waste with high voltage pulse discharge towards methane production enhancement. **Bioresource Technology**, v. 222, p. 82–88, 2016.