



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

MARYNE PATRICIA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADOR À BASE DE GRAFENO  
FUNCIONALIZADO PARA A DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

Recife

2021

MARYNE PATRÍCIA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADOR À BASE DE GRAFENO  
FUNCIONALIZADO PARA A DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

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

**Área de concentração:** Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

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

**Coorientador:** Dr. Tiago José Marques Fraga.

Recife

2021

Catalogação na fonte:  
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

S586d Silva, Maryne Patrícia da.

Desenvolvimento de fotocatalisador à base de grafeno funcionalizado para a degradação de corante têxtil / Maryne Patrícia da Silva. – 2021.

85 f.: il., figs., tabs.

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

Coorientador: Dr. Tiago José Marques Fraga.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2021.

Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia química. 2. Adsorção. 3. Efluente têxtil. 4. Fitotoxicidade. 5. Óxido de grafeno. 6. Óxido de grafeno funcionalizado. 7. Reativo preto 5. 8. Processos oxidativos avançados. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da (Orientador). II. Fraga, Tiago José Marques (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2021-200

MARYNE PATRÍCIA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADOR À BASE DE GRAFENO  
FUNCIONALIZADO PARA A DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

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

Aprovada em: 18/02/2021.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Dr. Tiago José Marques Fraga (Coorientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Luciana Ribeiro Pereira (Examinadora Externa)  
Universidade do Minho, Portugal

---

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

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde, força e proteção durante essa jornada. Aos meus pais José Eulino e Ronice Maria, pelo amor, carinho e suporte de sempre. Ao meu irmão João Eulino da Silva Neto. À minha avó Maria do Carmo Silva (*in memoriam*) por todo amor e carinho. Como a senhora faz falta. Ao meu marido Tiago Muniz de Araújo por estar sempre ao meu lado me incentivando e apoiando.

Aos amigos Aylane Sales, Ítalo Araújo e Letícia Souza que foram meus companheiros e caminharam junto comigo durante essa jornada. Vocês deixaram tudo mais leve.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho e Dr. Tiago José Marques Fraga pelo suporte, paciência e incentivo. Aos amigos do Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais (GPTA) Alisson Nascimento, Bruna Figueiredo, Caroline Maria, Gabriel Rodrigues, Luiz Martins, Ronald Keverson e Ziani Santana por toda ajuda e momentos de descontração.

Ao Laboratório de Análises de Minerais, Solos e Água (LAMSA), em especial a Profa. Dra. Marilda Carvalho. Ao Grupo de Nanotecnologia Aplicada e Ambiental (NanoA) da UFRPE e em especial ao Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi. Ao Departamento de Física da UFPE em especial ao Prof. Dr. Eduardo Padron e Prof. Dr. Alexandre Ricalde.

À Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia do estado de Pernambuco (FACEPE) pelo incentivo financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFPE pela e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior (CAPES) oportunidade de realização desse trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A indústria têxtil causa grandes preocupações ambientais devido à grande quantidade de água requerida em seu processo produtivo, bem como o volume e as características do efluente descartado. O efluente têxtil se não tratado e descartado de forma adequada, pode causar sérios danos ambientais devido à elevada quantidade de corante presente. Processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo testados como forma alternativa de tratamento deste tipo de efluente. Nesse sentido, o presente trabalho estudou a síntese de um novo catalisador à base de grafeno para ser aplicado na degradação do corante têxtil Reativo Preto B (RP5), e sua posterior utilização em efluente real. Assim, o óxido de grafeno (OGm) foi sintetizado via método de Hummers modificado e funcionalizado via método de coprecipitação para a formação de OG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (MmOG). Os materiais foram caracterizados via microscopia eletrônica de varredura (MEV), dispersão de luz dinâmica (DLS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raio-X (DRX), teste de magnetização e ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) onde foi comprovado a funcionalização do OGm e formação do MmOG. Estudos preliminares foram realizados a fim de avaliar as melhores condições de trabalho para a degradação do RP5. Assim, foram testadas variações na dosagem do MmOG, na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e do pH do meio. Desse estudo, viu-se que a melhor condição de trabalho seria para 0,05 g de MmOG, 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com meio em pH 6. Foi realizada uma cinética de adsorção e os dados experimentais foram testados para os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), modelo de difusão intrapartícula (IPD) e modelo de Elovich. O melhor ajuste encontrado foi para o modelo de Elovich ( $R^2 = 0,99$ ). A cinética de fotodegradação do RP5 foi realizada e os dados experimentais foram ajustados para os modelos de PPO, PSO e modelo proposto por Chan e Chu. Os dados experimentais tiveram melhor ajuste para o modelo de PPO ( $R^2 = 0,96$ ). A fitotoxicidade da amostra de RP5 após tratamento foi testada para sementes de cebola (*Allium cepa L.*) onde foi obtido um ICR > 0,80 e um IG > 80% concluindo que a amostra não apresentava toxicidade para estas sementes. Testes de reutilização comprovaram a estabilidade catalítica do MmOG que apresentou percentual de degradação de 94,96% no 5 ciclo. Também foi investigada a utilização do MmOG no tratamento de um efluente real. Um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> foi realizado tendo como variáveis independentes a dosagem do MmOG e concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e variáveis dependentes a degradação de cor e turbidez. Uma cinética tendo como base os dados da demanda química de oxigênio (DQO), obtidos para a adsorção e fotodegradação do efluente real foi realizada. Para adsorção, o modelo de

PSO foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais ( $R^2 = 0,84$ ), enquanto que para a cinética de fotodegradação o melhor ajuste foi obtido para o modelo de Chan e Chu ( $R^2 = 0,97$ ), obtendo-se uma taxa de remoção inicial ( $1/\rho$ ) de  $0,01 \text{ min}^{-1}$  e capacidade oxidativa máxima ( $1/\sigma$ ) de 0,46.

Palavras-chave: adsorção; efluente têxtil; fitotoxicidade; óxido de grafeno; óxido de grafeno funcionalizado; reativo preto 5; processos oxidativos avançados.

## ABSTRACT

Textile industry causes some environmental concerns due to the amount of water required for its production process, as well as the amount and type of effluent discarded. Textile effluent when is not treated properly can cause environmental damage due to the high amount of dye. Advanced oxidative processes (AOP) have been tested as an alternative way of treating this type of effluent, since the conventional method generates a sludge with a high amount of adsorbed dye, which makes it unable to be reused. The photo-Fenton-like reaction is an AOP that is characterized by the use of reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$  in the presence of a source of radiation and  $\text{H}_2\text{O}_2$  forming hydroxyl radicals. In this sence, the present work studied the synthesis of a new graphene-based catalyst to be applied in the degradation of a textile dye and its subsequent use in real effluent. Thus, graphene oxide (mGO) was synthesized via the modified Hummers method and functionalized via the coprecipitation method to forming OG- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (MmOG). The materials were characterized by MEV, DLS, FTIR, DRX, magnetization test and point of zero charge. Preliminary studies were carried out in order to evaluate the best working conditions for the degradation of Reactive Black 5 (RB5). Thus, variations in MmOG,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration and pH were tested. From this study, it was seen that the best working condition would be for 0.05 g of MmOG, 0.5 mL of  $\text{H}_2\text{O}_2$  with pH 6. An adsorption kinetics was performed and the experimental data were tested for the PFO, PSO, IPD and Elovich models. The best fit found was for the Elovich model with  $R^2 = 0.99$ . The photodegradation kinetics of RB5 was performed and the experimental data were adjusted for the PFO, PSO and model proposed by Chan and Chu. The experimental data fitted better to the PFO model. The Phytotoxicity of the RB5 sample after treatment was tested for onion seeds (*Allium cepa L.*) where an  $ICR > 0.80$  and a  $GI > 80\%$  were obtained, concluding that the sample did not present toxicity for these seeds. Reuse test showed that MmOG presented great catalytic stability with a removal percentage of 94,96% in the 5<sup>th</sup> cycle. The use of the photocatalyst produced in the treatment of real textile wastewater as also investigated. A 2<sup>2</sup> factorial design was performed with MmOG dosage and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration as independent variables. For dependent variable it was investigated the color removal and turbidity. A kinetic based on the chemical oxygen demand (COD) data obtained for adsorption and photodegradation was performed and the experimental data were adjusted according to the PFO, PSO, pseudo-zero order model and Chan and Chu model. In this case it was verified that for the adsorption the model that best fitted was the PSO with  $R^2$  equal to 0.84 while for the photodegradation kinetic, the best fitted was obtained for the Chan and Chu

model with  $R^2$  equal to 0.97, initial removal rate ( $1/\rho$ ) of  $0.01\text{ min}^{-1}$  and maximum oxidative capacity ( $1/\sigma$ ) of 0.46.

Keywords: adsorption; advanced oxidative processes; functionalized graphene oxide; graphene oxide; phytotoxicity; real textile wastewater.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura molecular do corante Reativo Preto 5.....	18
Figura 2 –	Processos da cinética de adsorção – <b>A</b> Difusão através do filme líquido; <b>B</b> Difusão intraporo; <b>C</b> Adsorção dentro do poro.....	21
Figura 3 –	Estrutura do grafeno e suas outras formas alotrópicas.....	28
Figura 4 –	Esquema do reator de luz UV-C.....	35
Figura 5 –	Micrografia MEV da $\text{Fe}_3\text{O}_4$ x 1000 ( <b>A</b> ); x 10000 ( <b>B</b> ); x 20000 ( <b>C</b> ); para OGm x 1000 ( <b>D</b> ); x 10000 ( <b>E</b> ); x 20000 ( <b>F</b> ) e MmOG x 1000 ( <b>G</b> ); x 10000 ( <b>H</b> ) e x 20000 ( <b>I</b> ).....	43
Figura 6	Espectro de EDS para o MmOG.....	44
Figura 7 –	Distribuição de tamanho de partícula para OGm (A) e MmOG (B).....	45
Figura 8 –	<b>A</b> Espectros de FTIR do OGm, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e MmOG; <b>B</b> DRX do OGm, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e MmOG.....	45
Figura 9 –	Curva de magnetização da $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e MmOG.....	47
Figura 10 –	<b>A</b> MmOG disperso em água; <b>B</b> MmOG sendo arrastado por ação de um campo magnético externo.....	47
Figura 11 –	pH <sub>PCZ</sub> do MmOG.....	48
Figura 12 –	Resultados obtidos no teste preliminar de avaliação de dosagem de MmOG e concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	49
Figura 13 –	Espectro de absorção de uma solução de RP5 à 100 mg.L <sup>-1</sup> para valores de pH de 2, 5, 6, 9, 10.....	50
Figura 14 –	Resultados obtidos no teste preliminar de avaliação do pH do meio.....	51
Figura 15 –	Ajustes cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de difusão intrapartícula (IPD) e modelo de Elovich para adsorção de 100 mL de RP5 à 100 mg.L <sup>-1</sup> em pH 6 por 0,05 g de MmOG.....	52
Figura 16 –	Ajustes cinéticos para os modelos de PPO, PSO, e modelo de Chan e Chu para degradação de 100 mL de RP5 à 100 mg.L <sup>-1</sup> em pH 6 por 0,05 g de MmOG por reação de foto-Fenton-	

like.....	54
Figura 17 – Espectro UV-Vis para cinética de degradação de 100 mL de RP5 à 100 mg.L <sup>-1</sup> em pH 6 por 0,05 g de MmOG por reação de foto-Fenton- like.....	55
Figura 18 – Gráficos de avaliação de fitotoxicidade mostrando os valores de A ICR e B Índice de Germinação (%) para sementes de <i>Allium cepa L.</i> expostas a 4 mL de uma solução de RP5 após tratamento via foto-Fenton- <i>like</i> .....	56
Figura 19 – Gráficos de avaliação de fitotoxicidade mostrando os valores de A ICR e B IG (%) para MmOG. Experimentos realizados com sementes de <i>Cucumis sativus L.</i> após exposição à suspensão de MmOG 100%.....	57
Figura 20 – Reutilização do material durante 5 ciclos.....	58
Figura 21 – Espectro UV-Vis para ARTB e ARTC.....	60
Figura 22 – <b>A</b> Gráfico de Pareto para remoção de cor da ARTB - variáveis: dosagem de MmOG ( $m_{(MmOG)}$ , em mg) e concentração $H_2O_2$ ; <b>B</b> Espectros UV-Vis da ARTB, ARTC e ARTB após fotodegradação sob os melhores resultados do planejamento fatorial; <b>C</b> Superfície de resposta 3D: $m_{(MmOG)}$ <i>versus</i> $[H_2O_2]$ <i>versus</i> remoção de cor; <b>D</b> Superfície de resposta 2D: $m_{(MmOG)}$ <i>versus</i> $[H_2O_2]$ .....	61
Figura 23 – <b>A</b> Gráfico de Pareto para remoção de turbidez da ARTC; <b>B</b> Superfície de resposta 3D: $m_{(MmOG)}$ <i>versus</i> $[H_2O_2]$ <i>versus</i> remoção de turbidez, com superfície de resposta 2D: $m_{(MmOG)}$ <i>versus</i> $[H_2O_2]$ .....	62
Figura 24 – <b>A</b> Avaliação da mudança de cor durante cinética de adsorção e foto-Fenton heterogêneo; <b>B</b> Avaliação da remoção de turbidez durante cinética de adsorção e foto-Fenton heterogêneo.....	63
Figura 25 – Dados cinéticos e ajustes de modelos para <b>A</b> adsorção e <b>B</b> foto-Fenton heterogêneo.....	64
Figura 26 – Representação esquemática da reação de Fenton heterogêneo na fotodegradação catalítica de poluentes de águas residuais têxteis.....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Classificação dos POA segundo mecanismo.....	25
Tabela 2 –	Matriz de planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> com ponto central.....	40
Tabela 3 –	Resultados do EDS para o MmOG.....	44
Tabela 4 –	Parâmetros cinéticos para adsorção do RP5 por MmOG.....	53
Tabela 5 –	Parâmetros cinéticos para fotodegradação do RP5 por reação de foto-Fenton- <i>like</i> .....	54
Tabela 6 –	Resultados do EDS para o MmOG após 5 ciclos.....	59
Tabela 7 –	Caracterização das amostras de efluentes têxtil.....	60
Tabela 8 –	ANÁLISE DE CUSTO PARA A PRODUÇÃO DE OGm E MMOG.....	68
Tabela B1 –	Resultados obtidos nos testes preliminares de avaliação da dosagem de massa e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	81
Tabela B2 –	Resultados obtidos nos testes preliminares de avaliação de pH da solução.....	81
Tabela C1 –	Reutilização do MmOG para uma solução de RP5 à 100 mg.L <sup>-1</sup> em pH 6.....	82
Tabela D1 –	Resultados obtidos no planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> com ponto central	83
Tabela E1 –	Resultados durante a cinética de adsorção.....	84
Tabela E2 –	Resultados da cinética de fotodegradação via processo de foto-Fenton heterogêneo.....	84
Tabela F1 –	Resultados dos parâmetros para cinética de adsorção e fotodegradação.....	85

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABIT	Associação Brasileira De Indústria Têxtil
ARTB	Águas Residuais Têxteis Brutas
ARTC	Águas Residuais Têxteis Coaguladas
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DQO	Demanda Química De Oxigênio
DRX	Difração De Raio-X
FTIR	Espectroscopia No Infravermelho
IPD	Difusão Intrapartícula
MEV	Microscopia Eletrônica De Varredura
MmOG	Óxido De Grafeno Multicamadas Magnético
OGm	Óxido De Grafeno Multicamadas
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PPO	Pseudo-Primeira Ordem
PSO	Pseudo-Segunda Ordem
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
2.1	OS CORANTES.....	17
2.2	O EFLUENTE TÊXTIL.....	19
2.3	FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO.....	20
<b>2.3.1</b>	<b>Modelos cinéticos.....</b>	<b>21</b>
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	23
<b>2.4.1</b>	<b>Reações de Fenton.....</b>	<b>25</b>
2.5	GRAFENO E SEUS DERIVADOS.....	28
<b>2.5.1</b>	<b>Funcionalização.....</b>	<b>29</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Grafeno em processos oxidativos avançados.....</b>	<b>30</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>33</b>
3.1	SÍNTESE E FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	33
3.2	CARACTERIZAÇÃO.....	34
3.3	ESQUEMA DO REATOR UTILIZADO.....	34
3.4	ESTUDOS PRELIMINARES.....	35
3.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	36
3.6	CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO.....	37
3.7	ENSAIOS DE FITOTOXICIDADE DO RP5 E DO MATERIAL.....	38
3.8	ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO MATERIAL.....	39
3.9	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL.....	39
3.10	PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>2</sup> .....	39
3.11	CINÉTICAS DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO.....	40
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>42</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO.....	42
4.2	ESTUDOS PRELIMINARES.....	48
<b>4.2.1</b>	<b>Teste de dosagem de MmOG e peróxido de hidrogênio.....</b>	<b>49</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Teste de pH.....</b>	<b>49</b>

4.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	52
4.4	CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO.....	54
4.5	ENSAIOS DE FITOTOXICIDADE.....	56
4.6	ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO MATERIAL.....	58
4.7	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL.....	59
4.8	PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>2</sup> .....	61
4.9	CINÉTICA DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO.....	63
4.10	MECANISMO PROPOSTO.....	65
4.11	ANÁLISE DE CUSTO.....	67
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>68</b>
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>71</b>
	<b>APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO.....</b>	<b>80</b>
	<b>APÊNDICE B - RESULTADOS OBTIDOS NOS TESTES PRELIMINARES .....</b>	<b>81</b>
	<b>APÊNDICE C – RESULTADOS OBTIDOS PARA TESTES DE REUTILIZAÇÃO DO MmOG.....</b>	<b>82</b>
	<b>APÊNDICE D - RESULTADOS OBTIDOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>2</sup>.....</b>	<b>83</b>
	<b>APÊNDICE E – RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DA ARTB DURANTE ESTUDOS CINÉTICOS.....</b>	<b>84</b>
	<b>APÊNDICE F- RESULTADOS DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO.....</b>	<b>85</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo a Associação Brasileira de Indústria Têxtil (ABIT), o Brasil possui a maior cadeia têxtil completa no Ocidente, conforme relatório de 2020. Esta cadeia varia desde plantações de algodão, até os desfiles de moda, passando por fiações, tecelagens, beneficiadoras, confecções e forte varejo. Com isso, o país ocupa o patamar de quarto maior produtor de malhas e jeans do mundo com 25,5 mil empresas formais que geram, juntas, um faturamento anual de R\$ 185,7 bilhões (ABIT, 2020). Neste cenário, o estado de Pernambuco apresenta um papel de destaque. Em 2019, o polo de confecção localizado no Estado apresentou um faturamento anual de 5,6 bilhões de reais (APRIGIO, 2019). No ano de 2017, Pernambuco registrou um faturamento de 4,9 bilhões de reais, representando 3% do total brasileiro daquele ano (DANTAS, 2018). Contudo, apesar da sua importância econômica para o Brasil, a indústria têxtil também causa preocupações ambientais devido à elevada quantidade de água utilizada em seu processo de fabricação - estima-se que a cada tonelada processada, 150.000 litros de água são requeridos, e por gerar um efluente com elevada concentração de matéria orgânica e de corantes (DILARRI *et al.* 2016; ARAÚJO *et al.* 2020). Os corantes presentes no efluente, se não tratados corretamente, podem chegar aos corpos d'água causando a diminuição da penetração da luz e prejudicando a atividade fotossintética das plantas aquáticas, levando ao esgotamento do oxigênio dissolvido (BABAEI *et al.* 2017). Além disso, os corantes possuem um elevado potencial deletério para a saúde humana e de animais aquáticos sendo tóxico com efeitos mutagênicos, carcinogênicos e alergênicos (DA SILVA *et al.* 2020).

O tratamento de efluente na indústria têxtil, em geral, está fundamentado em processos físico-químicos de precipitação-coagulação, seguido por tratamento biológico via sistema de lodo ativado, que permite uma remoção de aproximadamente 80% da carga do corante. No entanto, a grande quantidade de corante adsorvida impede qualquer prática de reaproveitamento do lodo (DARSHNA; YOGESH, 2014).

A utilização de POAs, mais precisamente os processos de Fenton, no tratamento de efluente têxteis têm sido amplamente estudada visto que estes tratamentos são capazes de degradar completamente os contaminantes (PAZDZIOR *et al.* 2019; DA SILVA *et al.* 2020). A reação de foto-Fenton-*like* é um tipo de POA que se caracteriza pela geração de radicais oxigenados ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OOH}$ ,  $\text{R-O}^\cdot$ ,  $\text{R-HO}^\cdot$ ) a partir da utilização de um agente oxidante (peróxidos, percarbonatos, persulfatos, entre outros), uma fonte de radiação na reação de

Fenton e a ação catalítica de um agente que proporcione a regeneração dos íons ferrosos (STARLING *et al.* 2017; BABAEI *et al.* 2017; SREEJA; SOSAMONY, 2016).

Depois que os pesquisadores russos conseguiram obter nanofolhas de grafeno por meio de esfoliação magnética pelo método que ficou conhecido como “Método da fita adesiva” (NOVOSELOV *et al.* 2004), muitas pesquisas buscando possíveis aplicações do grafeno e seus compósitos começaram a ser realizadas em diversos campos do conhecimento (ARAÚJO *et al.* 2018; FRAGA *et al.* 2018; FRAGA *et al.* 2019; LI; ZHI 2018; CAO *et al.* 2019). Dentre as mais variadas aplicações do grafeno e seus derivados, merecem destaque seu emprego na indústria eletrônica como no desenvolvimento de baterias (REAL GRAPHENE, 2020), na medicina, no desenvolvimento das “tatuagens elétricas de grafeno” (AMERI *et al.* 2017), na indústria de calçados para aumentar a resistência de tênis (INOV-8) e na indústria automobilística para melhorar a resistência e diminuir o peso e o ruído do carro (AGIA, 2019). O grafeno monocamada (*monolayer graphene*), uma folha bidimensional de átomos de carbono com oxidaõosp<sup>2</sup> dispostos em uma rede hexagonal, possui extensas propriedades, tais como: transparência, elevada maleabilidade, alta condutividade elétrica e térmica, alta seletividade diante de certas espécies químicas e grande área superficial específica (ERSAN *et al.* 2017; FRAGA *et al.* 2018). Essas propriedades permitem que os nanomateriais derivados de grafeno possam ser empregados como adsorventes e catalisadores na remediação dos mais variados poluentes ambientais com grande eficiência. Tais poluentes variam desde metais pesados, íons metálicos, compostos organoclorados, compostos orgânicos voláteis (COVs) e, especialmente, corantes têxteis (FRAGA *et al.* 2020).

Com o objetivo de deixar o grafeno com uma estrutura ainda mais reativa, grupos funcionais são introduzidos em sua superfície. A funcionalização química é um procedimento de manipulação das propriedades físicas e químicas de nanomateriais para a obtenção de determinados comportamentos (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2017). Nesse sentido, o óxido de grafeno (OG), mono ou multicamadas, também é um derivado de grafeno funcionalizado, pois o processo de oxidação do grafite é responsável pela inserção de grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carboxila e anéis epóxi) ao longo do plano basal. Dessa forma, muitos pesquisadores têm se debruçado na busca de nanomateriais derivados de grafeno funcionalizado para desenvolver adsorventes e fotocatalisadores de grande potencial para a remoção de poluentes industriais de diferentes naturezas. Merece destaque a aplicação de grafeno funcionalizado no tratamento de metais (XU *et al.* 2018; CUI *et al.* 2015), corantes têxteis (ARSHAD *et al.* 2018; BAPTISTELLA *et al.* 2020; ARAÚJO *et al.* 2020), fármacos (LI *et al.* 2019), pesticidas e organoclorados (LIU *et al.* 2017; WANJERI *et al.* 2018) e

também poluentes gasosos (YU *et al.* 2015). Na grande maioria das pesquisas, verifica-se que o nanocompósito derivado de grafeno após funcionalização obteve maior eficiência no tratamento proposto em relação ao seu material de partida (grafite, óxido de grafite ou mesmo OG).

A funcionalização do óxido de grafeno com magnetita ( $Fe_3O_4$ ), além de favorecer a fotodegradação de poluentes aquáticos, vem sendo estudada pelo fato de sua síntese ser de baixo custo, baixa toxicidade, não ser agressivo ao meio ambiente e proporcionar uma fácil separação do catalisador após o processo ser finalizado (KASSAEE *et al.* 2011; ARSHAD *et al.* 2018). Devido às suas propriedades ferromagnéticas, os nanocompósitos derivados de OG com magnetita ancorada na sua estrutura podem ser separados da fase líquida pela ação de um campo magnético (DA SILVA *et al.* 2020; BAPTISTTELLA *et al.* 2020; ARSHAD *et al.* 2018).

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um photocatalisador a base de grafeno com nanopartículas de  $Fe_3O_4$  ancoradas para a degradação do corante Reativo Preto 5 (Reactive Black 5), e tratamento de efluente têxtil, proveniente de uma lavanderia localizada na cidade de Caruaru, por reação de foto-Fenton-*like*. Tendo ainda como objetivos específicos:

- a. Desenvolvimento de rota de síntese do óxido de grafeno funcionalizado com nanopartículas de  $Fe_3O_4$  ancoradas na sua estrutura.
- b. Caracterização do óxido de grafeno funcionalizado através das análises de FTIR, DRX, MEV, DLS, teste de magnetização e análise do ponto de carga zero (pHpcz).
- c. Realização de testes preliminares para avaliação da influência da dosagem do MmOG e do pH do sistema na degradação da solução de corante;
- d. Análise dos parâmetros operacionais através de um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> tendo como variáveis independentes a dosagem do MmOG e dosagem do  $H_2O_2$ ; e como variável de resposta o percentual de remoção de cor e turbidez para o efluente têxtil.
- e. Avaliação da cinética de adsorção e fotodegradação para solução de RP5 e efluente têxtil real, através do enquadramento dos dados experimentais em modelos teóricos.
- f. Verificação da fitotoxicidade do MmOG para sementes de pepino (*Cucumis sativus L.*).
- g. Verificação da fitotoxicidade da solução de RP5 após tratamento para sementes de cebola (*Allium cepa L.*).
- h. Avaliação da estabilidade photocatalítica do MmOG através de ensaios de reutilização do material.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste tópico serão apresentados uma visão geral sobre corantes e efluente têxtil bem como sua composição e tratamento. Em seguida, serão abordados os fundamentos do processo de adsorção, assim como seus modelos cinéticos, e dos processos oxidativos avançados, dando ênfase as reações de Fenton. Por fim, é feito uma discussão a respeito do grafeno e seus derivados, assim como processos de funcionalização do mesmo e suas aplicações em POAs.

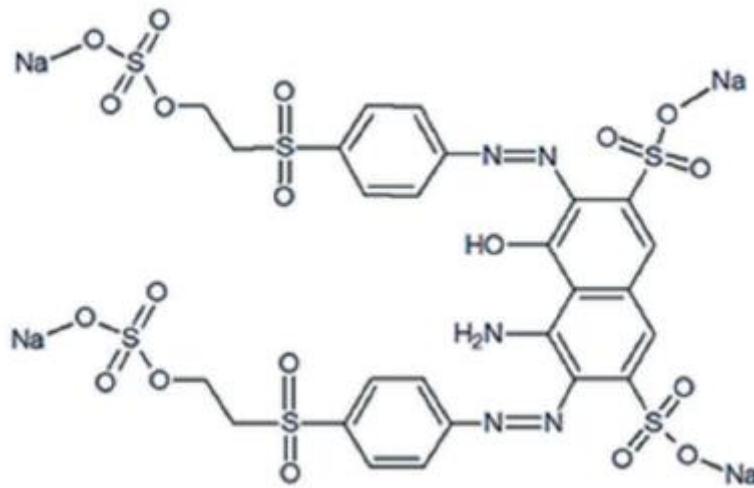
### 2.1 OS CORANTES

A síntese do primeiro corante foi realizada na Inglaterra e data de meados do século XIX. William H. Perkin, ao tentar produzir a quinina, sintetizou o primeiro corante ao qual deu o nome de “mauveína”. Até então todos os corantes tinham sua origem de fontes vegetais ou animais. No Brasil, a produção industrial de corantes sintéticos foi introduzida logo após a primeira guerra mundial (GUARATINI; ZANONI, 2000; FERREIRA *et al.* 2004; NASCIMENTO *et al.* 2018). Atualmente, os corantes estão presentes nos mais diversos seguimentos industriais. Assim, pode-se citar indústrias têxteis, indústrias farmacêuticas, de cosméticos, de alimentos, de couro, plástico entre outros (NASCIMENTO *et al.* 2018).

A molécula do corante é dividida em grupo cromóforo, responsáveis por dar a cor ao composto; e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Sua classificação se dá de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual se fixa. Os reativos constituem a segunda maior classe de corantes e são compostos por moléculas que possuem grupos reativos, aqueles capazes de formar ligações, eletrofílicos. Este grupo apresenta elevada solubilidade em água e, por isso, são difíceis de serem removidos por processos convencionais de separação. Os principais corantes dessa classe possuem a função azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) e antraquinona ( $(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{C}=\text{O})_2-$ ) como grupos cromóforos, e os grupos clorotriazinila ( $(\text{CN})_3\text{Cl}$ ) e sulfatoetilsulfonila ( $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ) como grupos reativo (GUARATINI; ZANONI, 2000; HASSAN; CAR, 2018).

O corante Reativo Preto 5 (RP5) (C.I 20505) é classificado como reativo, aniónico, do tipo azo, sendo muito utilizado em processos de tingimento e acabamento têxtil (Baptistella *et al.* 2020). A Figura 1 apresenta a estrutura molecular do RP5.

Figura 1 - Estrutura molecular do corante Reativo Preto 5



Fonte: Baptistella *et al.* (2020)

O RP5 possui fórmula molecular  $C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$ , massa molecular igual a 991,8 g.mol<sup>-1</sup> e comprimento de onda característico igual a 595 nm (BAPTISTELLA *et al.* 2020). Por apresentar excelentes solidez, isto é, resistência às forças que tendem a desagregar as moléculas, e conferir brilho à fibra, este corante é um dos mais utilizados no processo de tingimento do algodão. No entanto, durante o processo, reações laterais de hidrólise incapacitam a fixação do corante na fibra e, com isto, cerca de 20% do corante é perdido no efluente (EL-ZAWAHRY *et al.* 2016).

Quando presente de forma inadequada no meio ambiente, os corantes podem causar vários problemas e desequilíbrios ambientais. Segundo Samsami *et al.* (2020), a indústria têxtil é responsável por 54% dos corantes encontrados no meio ambiente, muito à frente do segundo lugar que é ocupado pelas indústrias de tingimento, responsáveis por 21% dos corantes liberados na natureza. Em terceiro, quarto e quinto lugar estão, respectivamente, indústrias de papel e celulose, com 10%, curtumes e tintas, com 8% e indústrias de fabricação de corantes com 7%.

Quando descartados de forma inapropriada, os corantes chegam aos corpos d'água causando a diminuir a penetração da luz dificultando a fotossíntese e consequentemente a concentração oxigênio dissolvido. Além disso, os corantes podem apresentar toxicidade com efeitos mutagênicos e cancerígenos nos organismos, afetando a saúde humana. Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos estão relacionados ao modo e tempo de exposição (DILARRI *et al.* 2016; GUARATINI; ZANONI, 2000).

## 2.2 O EFLUENTE TÊXTIL

Devido ao crescimento populacional e ao desenvolvimento econômico, a demanda global por produtos têxteis vem aumentando constantemente. Do mesmo modo, cresce também o volume de água requerido pela sua cadeia de produção juntamente com a quantidade de efluente descartada por este setor no meio ambiente (GHALY *et al.* 2014; SANDIN; PETERS, 2018).

A composição do efluente têxtil é bastante complexa pois depende das técnicas utilizadas, dos tipos das fibras e dos produtos químicos. Porém, basicamente, o efluente da indústria têxtil é formado por dispersantes, ácidos, bases, detergentes, sais, oxidantes, surfactantes, íons metálicos e, em grande parte, por corantes sintéticos (JEGATHEESAN *et al.* 2016; DA SILVA, *et al.* 2020). Segundo Ferreira *et al.* (2004) a indústria de tinturaria têxtil existe a mais de 4000 anos. Atualmente, o setor têxtil possui uma participação de dois terços do mercado total de corantes, com mais de 100.000 corantes têxteis disponíveis comercialmente no mercado, e é responsável pela maior parte da produção, que chega a 700.000-1.000.000 de toneladas, uso e disposição de efluentes contendo corantes, com 280.000 toneladas descartadas anualmente através do seu efluente (BAPTISTTELLA *et al.* 2020; JEGATHEESAN *et al.* 2016). Durante sua cadeia de produção, estima-se que cerca de 15-20% dos corantes e pigmentos são descartados no efluente nas operações de tingimento e que 2-20% são descarregados diretamente em corpos d'água (BAPTISTTELLA *et al.* 2020; SANDIN; PETERS, 2018; ROBINSON *et al.* 2001; HAYAT *et al.* 2015; BABAEI *et al.* 2017; DILARRI *et al.* 2016).

Devido a sua natureza recalcitrante, os corantes sintéticos são os maiores responsáveis pela carga poluidora do efluente têxtil. O tratamento inapropriado deste efluente e posterior descarte causam vários problemas ambientais (DILARRI *et al.* 2016; GUARATINI; ZANONI, 2000).

As etapas que irão compor o tratamento do efluente irá depender das suas características iniciais, do custo, da área requerida e da disponibilidade tecnológica (GIANNINI *et al.* 2016). Entretanto, o tratamento convencional do efluente têxtil está fundamentado em processos físico-químicos não destrutivos, seguido por processo destrutivo via tratamento biológico. O processo biológico de lodo ativado é fundamentado na aeração do efluente na presença de bactérias aeróbicas que irão metabolizar a matéria orgânica gerando CO<sub>2</sub>. O efluente e o lodo gerado no processo são separados por sedimentação e parte da lama é devolvida para o tanque. Este processo permite uma diminuição de DBO na faixa de 90-

95% (GHALY *et al.* 2014). No processo físico-químico a coagulação/flocação tem sido um dos métodos utilizados para remoção de cor e turbidez. Para isto, um agente coagulante é aplicado a fim de desestabilizar as partículas coloidais e, em seguida, por meio da utilização de polímeros naturais ou sintéticos, gerar a formação de flocos maiores que podem ser separados por sedimentação. Os agentes coagulantes mais utilizados neste processo são o sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) e cloreto de alumínio ( $Al_2Cl_3$ ) que, por apresentar alta concentração de alumínio residual, podem causar o desenvolvimento de problemas de saúde. Outra desvantagem deste processo é a grande quantidade de lodo tóxico gerado, que necessitam de cuidados quanto ao manuseio e tratamento. Além disso, nem todos os corantes podem ser tratados por processo de coagulação/ flocação. Aqui, pode-se citar os catiônicos que não coagulam (KUMBASAR; KÖRLÜ, 2016; GUIANNINI *et al.* 2016).

Diante das desvantagens dos processos de tratamento convencional do efluente têxtil, outras técnicas baseadas em tratamentos físicos e químicos vem sendo estudadas. Neste cenário, os POA vem chamando atenção como uma técnica capaz de degradar completamente os contaminantes, sem geração de nenhum resíduo sólido. Outra alternativa já muito utilizada são processos de adsorção sob suportes sólidos baratos, capazes de tratar os corantes que não são removidos nos processos convencionais (GUIANNINI *et al.* 2016; DA SILVA *et al.* 2020).

### 2.3 FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO

A adsorção consiste em uma operação de transferência de massa onde um determinando componente de uma fase líquida ou gasosa é transferida para a superfície de um material em fase diferente, possibilitando a separação dos componentes (NASCIMENTO *et al.* 2020; PERRY; GREEN; MALONEY, 1999; WANG; GUO, 2020). Este processo é dependente de algumas condições como a natureza do adsorvente e do adsorvato, além de condições operacionais. Assim, alguns fatores que influenciam no processo de adsorção são: propriedades do adsorvente tais como, área superficial, tamanho dos poros e densidade; propriedades do adsorvato como tamanho da molécula e polaridade; temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio (NASCIMENTO *et al.* 2020; RUTHVEN 1984).

A capacidade adsorptiva ( $q$ ) consiste na quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente e é calculada de acordo com a Equação 1 (PERRY; GREEN; MALONEY, 1999; RUTHVEN 1984).

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot m}{V} \quad (1)$$

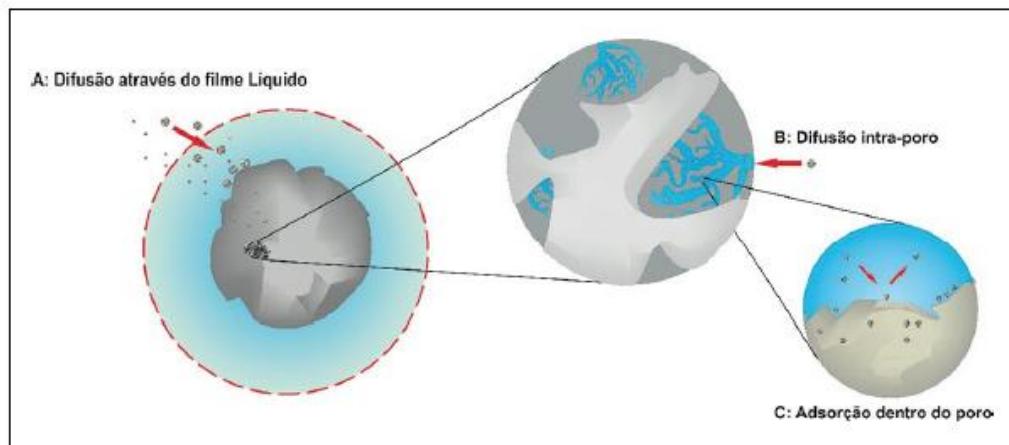
Na qual  $q$  é a capacidade adsorptiva ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_0$  é a concentração inicial da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $C$  é a concentração final da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $V$  é o volume da solução (L);  $m$  é a massa de adsorvente (g).

Quanto a natureza das forças envolvidas no processo, a adsorção pode ser física ou química. Na adsorção física, ou também chamada de fisisorção, a ligação do adsorvato na superfície do adsorvente se dá através de interações fracas como forças de Van der Waals e, por isso, esse tipo de adsorção é rápido, reversível e o calor envolvido é baixo. Na adsorção química, ou também chamada de quimisorção, a interação entre o adsorvato e o adsorvente se dá por meio de uma ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisisorção. Neste caso, o calor envolvido é da mesma ordem que as entalpias de reação química (NASCIMENTO *et al.* 2020; RUTHVEN 1984).

### 2.3.1 Modelos cinéticos

A cinética de adsorção pode ser conduzida por três diferentes processos sendo eles transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície (NASCIMENTO *et al.* 2020; WANG; GUO, 2020). A Figura 2 apresenta uma ilustração desses três processos.

Figura 2 - Processos da cinética de adsorção – **A** Difusão através do filme líquido; **B** Difusão intraporo; **C** Adsorção dentro do poro



Fonte: Nascimento *et al.* (2020)

A difusão externa, apresentada na Figura 2 pela ilustração A, consiste na transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula adsorvente. A força motriz

que rege este processo é a diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente, assim, o aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão para a superfície do sólido. A difusão interna, representada pela letra B na Figura 1, descreve a difusão da molécula no fluido no interior dos poros. Já a difusão na superfície, ilustração C da Figura 1, descreve a adsorção do adsorvato nos sítios ativos do adsorvente (NASCIMENTO *et al.* 2020; WANG; GUO, 2020).

Neste contexto, vários modelos foram desenvolvidos para descrever o processo cinético de adsorção. Assim, pode-se citar o modelo de PPO (LAGERGREN, 1898), PSO (HO *et al.* 1996), o modelo de ordem mista (GUO; WANG, 2019), a equação de Ritchie (RITCHIE, 1977) e o modelo Elovich (ELOVICH; LARINOV, 1962; WANG; GUO, 2020).

O modelo de PPO foi desenvolvido por Lagergren em 1898 para descrever o processo cinético de adsorção dos ácidos oxálico e malônico em carvão. As formas diferencial e integrada deste modelo são dadas pelas Equações 2 e 3, respectivamente (LAGERGREN, 1898; QIU *et al.* 2009; WANG; GUO, 2020).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Onde  $q_t$  representa a quantidade de adsorvato adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no tempo  $t$ ;  $q_e$  a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de taxa de adsorção do modelo de PPO.

O modelo de PSO foi descrito pela primeira vez em 1995 por Ho e colaboradores para descrever a cinética de adsorção de íons metálicos (HO *et al.* 1996; WANG; GUO, 2020; QIU *et al.* 2009). As formas diferencial e integral do modelo de PSO são dadas pelas Equações 4 e 5, respectivamente (QIU *et al.* 2009; WANG; GUO, 2020).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (5)$$

Nas quais  $q_t$  representa a quantidade de adsorvato adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no tempo  $t$ ;  $q_e$  a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) é a constante de taxa de adsorção do modelo de PSO. Segundo Magdy e Altaher (2018), o modelo de PPO é

geralmente usado para descrever o estado inicial de adsorção, enquanto o modelo de PSO prevê o comportamento em todo o processo adsorptivo.

O modelo de Elovich (Equação 6) fornece informações da natureza do processo e não um mecanismo definitivo do processo de adsorção. Assim, pode-se afirmar que se os dados experimentais tiverem um bom ajuste a este modelo, o processo possui natureza química (MAGDY; ALTAHER, 2018).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (6)$$

Onde  $\alpha$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) representa a taxa de adsorção inicial e  $\beta$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) representa a constante de dessorção do modelo de Elovich.

O modelo IPD, estabelecido por Weber; Morris (1963) (Equação 7), assume que a adsorção despreza a resistência à transferência de massa externa, e é governada pela resistência à difusão no interior dos poros do adsorvente (FRAGA *et al.* 2018; WANG; GUO, 2020).

$$q_t = k_{ID} t^{1/2} + k_0 \quad (7)$$

Onde  $K_{ID}$  ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) é a constante de velocidade na difusão intrapartícula e  $k_0$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) é a constante relacionada à resistência interna à transferência de massa.

## 2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Processos oxidativos avançados (POA) surgiram pela necessidade de tecnologias alternativas viáveis para a degradação de poluentes que apresentam elevada estabilidade química. POAs são um conjunto de técnicas que ocorrem de diferentes maneiras mas que possuem como característica comum a geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), responsáveis por realizar o ataque nas moléculas do poluente levando a sua mineralização (NASCIMENTO *et al.* 2018, PAZDZIOR *et al.* 2019).

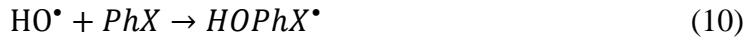
O  $\cdot\text{OH}$ , que apresenta potencial de oxidação de 2,8 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, pode atacar os contaminantes orgânicos de três maneiras diferentes: abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrofilica, e transferência eletrônica (BUTHIYAPPAN *et al.* 2016; LEGRINI *et al.* 1993, NOGUEIRA *et al.* 2007). O tipo de ataque do  $\cdot\text{OH}$  vai depender

da estrutura dos contaminantes orgânicos. Assim, a abstração de átomos de hidrogênio irá ocorrer geralmente com hidrocarbonetos alifáticos onde os radicais hidroxila irão oxidar o composto orgânico por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 8). Posteriormente, irá ocorrer a adição do oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 9) que por sua vez irão iniciar reações térmicas em cadeia objetivando uma completa degradação, que terá como produtos,  $\text{CO}_2$ , água e sais orgânicos (NOGUEIRA *et al.* 2007; NASCIMENTO *et al.* 2018).



Em que RH representa o composto orgânico,  $\text{R}^\bullet$  representa o radical orgânico e  $\text{RO}_2^\bullet$  representa o radical peróxido.

Ainda segundo os mesmos autores, a adição eletrofílica ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. O ataque resulta na formação de radicais orgânicos (Equação 10).



Onde PhX representa o composto orgânico que contém as ligações  $\pi$  e  $\text{HOPhX}^\bullet$  representa o radical orgânico formado a partir do ataque à molécula orgânica.

O ataque por transferência eletrônica ocorrerá com hidrocarbonetos clorados ou outros casos onde a abstração de átomo de hidrogênio e adição eletrofílica são desfavoráveis (PERATITUS *et al.* 2004; NOGUEIRA *et al.* 2007).



Além disso, é possível também ocorrer reações radicalares (Equações 12 e 13). No entanto, estas reações são indesejáveis pois consomem  $\cdot\text{OH}$  prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação (NOGUEIRA *et al.* 2007; BOKARE *et al.* 2014).



Os POAs podem ser classificados segundo sua fase reativa em processos homogêneos e heterogêneos, e pelo método de geração de radicais hidroxila em químico, eletroquímico e fotoquímico (BUTHIYAPPAN *et al.* 2016; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013). A Tabela 1 mostra esta classificação.

Tabela 1 - Classificação dos POA segundo mecanismo

Reação	Mecanismo	POA
		O <sub>3</sub>
	Químico	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		Fenton
	Eletroquímico	Eletro-Fenton (EF)
		Foto-EF
Homogênea		
	Fotoquímico	O <sub>3</sub> /hv
		O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / hv
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / hv
		Foto-Fenton
Heterogêneo	Fotoquímico	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> / hv
		TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / hv

Fonte: Adaptado de Buthiyappan *et al.* (2016)

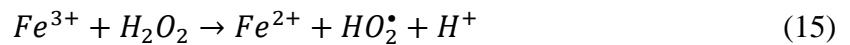
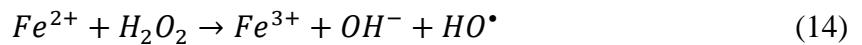
Algumas das vantagens de se trabalhar com POAs é que neste processo não há somente a troca de fases do contaminante, e sim sua transformação química podendo chegar a mineralização completa do contaminante. Além disso, POAs são muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico. Por outro lado, uma das desvantagens do tratamento de corantes têxteis por POA consiste, em alguns casos, na formação de produtos intermediários, tais como benzeno, tolueno, antraceno, sendo demasiadamente tóxicos quanto os seus compostos precursores (NASCIMENTO *et al.* 2018).

#### 2.4.1 Reações de Fenton

Em 1894, o químico britânico Henry Fenton mostrou que íons ferrosos promovem a oxidação de ácido tartárico na presença de peróxido de hidrogênio (FENTON, 1894).

Posteriormente, Fenton demonstrou que a combinação entre íons de ferro II e peróxido de hidrogênio é eficiente no processo de degradação de compostos orgânicos (DE BRITO; SILVA, 2012). Desse modo, a reação de Fenton começou então a ser usada nos processos de tratamento de águas residuais e para a degradação de muitos compostos orgânicos perigosos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013).

A reação clássica de Fenton (Equação 14) é caracterizada pela oxidação de íons ferrosos a férrico na presença de peróxido de hidrogênio a fim de o decompor em  $\cdot\text{OH}$  (DA SILVA *et al.* 2020; BOKARE *et al.* 2014).

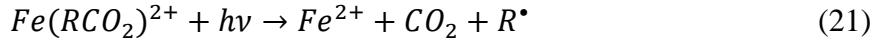
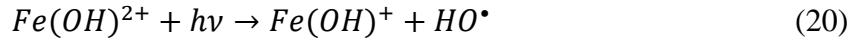
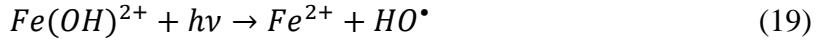


Os íons férricos formados podem reagir com o excesso de peróxido de hidrogênio e se reduzirem a íons ferrosos como mostrado na Equação 15. Esta reação, chamada de Fenton-*like*, é mais lenta que a reação de Fenton e produz o radical hidroperoxila ( $\cdot\text{OOH}$ ) que também pode atacar contaminantes orgânicos porém é menos reativo ( $E^\circ = 1,42 \text{ V}$ ) que o  $\cdot\text{OH}$  (BAPTISTELLA *et al.* 2020).

Outras reações (Equações 16, 17 e 18) podem ocorrer durante o processo de Fenton, no entanto são indesejáveis pelo fato de consumirem radicais  $\cdot\text{OH}$  diminuindo a eficiência do processo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013; BOKARE *et al.* 2014).



A fim de melhorar a eficiência de oxidação na reação de Fenton, algumas modificações na reação clássica (Equação 14) foram propostas. Quando a reação de Fenton ocorre na presença de radiação ultravioleta (UV), ou visível, tem-se a reação de foto-Fenton. Esta reação produz mais radicais hidroxila que a reação convencional de Fenton visto que a radiação consegue quebrar a molécula do peróxido de hidrogênio e do complexo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  como apresentado nas Equações 19, 20, 21, 22 (SREEJA; SOSAMONY, 2016; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013).



Os processos foto-Fenton homogêneo e foto-Fenton-*like* vêm sendo utilizados para o tratamento de efluentes que possuem corantes em sua composição. No entanto, a faixa estreita de pH que se pode trabalhar e a formação de lodo decorrente do uso de sais de ferro limitam a aplicação destes sistemas homogêneos para tratamento de águas residuais (BUTHIYAPPAN *et al.* 2015; DUARTE *et al.* 2013).

O processo de Fenton heterogêneo evita as desvantagens do processo homogêneo de Fenton. No processo homogêneo, o pH ótimo para se trabalhar é em torno de 3. Nesta faixa de pH, as espécies de Fe (III) predominante em soluções aquosas são  $Fe(OH)^{2+}$  que absorve a radiação mais eficientemente do que os outros complexos não hidroxilados. Além disso, um pH mais elevado pode provocar a precipitação do ferro gerando uma diminuição da eficiência do processo. No processo Fenton heterogêneo a fase ativa à base de ferro pode ser suportada em matrizes porosas e, por isso, não sofrem coagulação ou complexação em pH elevado. Além disso, no processo heterogêneo não é observado a formação de lodo de ferro ocorrente no processo homogêneo (DUARTE *et al.* 2013; HUANLILV *et al.* 2015; OTURAN; AARON, 2014).

No processo eletro-Fenton, a redução eletroquímica do  $O_2$  aumenta a eficiência do processo convencional de Fenton através da geração *in-situ* e contínua de  $H_2O_2$  no cátodo. O peróxido de hidrogênio é gerado em soluções ácidas pela redução de dois elétrons do oxigênio na superfície do cátodo segundo a Equação 23 (BOKARE *et al.* 2014; PANIZZA; CERISOLA, 2009).



Em meio alcalino ocorre a seguinte reação (Equação 24):

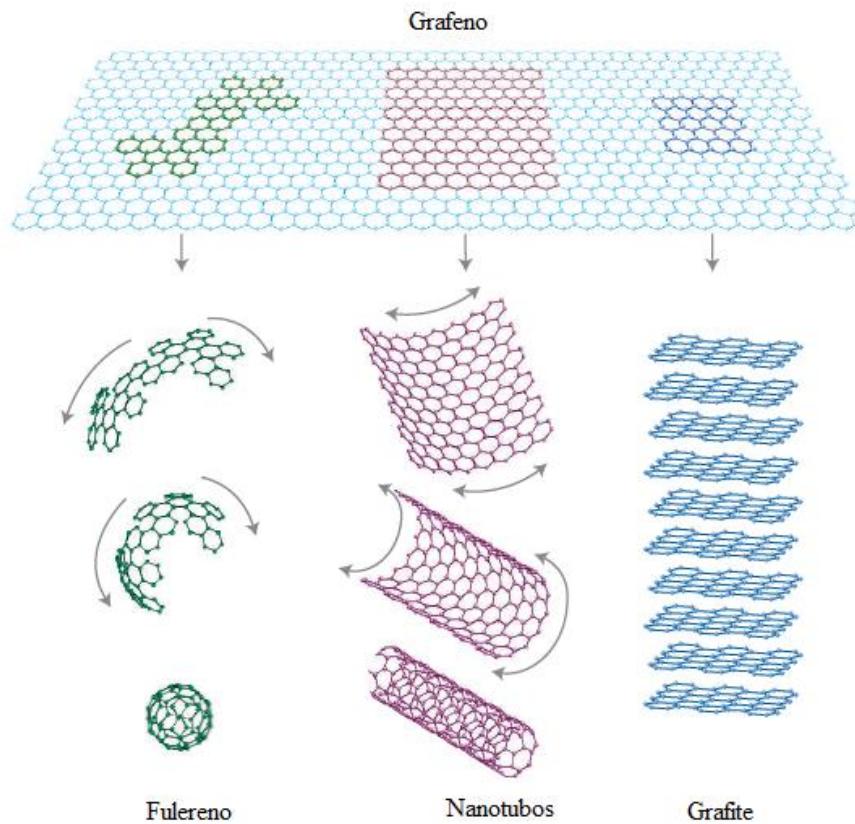


Essas reações ocorrem com alto rendimento apenas em cátodos tridimensionais à base de carbono devido à baixa solubilidade do oxigênio em soluções aquosas (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

## 2.5 GRAFENO E SEUS DERIVADOS

Apesar de ter sido descoberto em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester, a definição de grafeno é conhecida desde 1947 quando ainda se achava que ele seria um material “acadêmico”. Nesta época acreditava-se que sua estrutura bidimensional seria instável para que ele existisse em seu estado livre. Sua existência servia apenas para explicar a formação das outras formas alotrópicas do carbono como mostrado na Figura 3 (GEIM; NOVOSELOV, 2007; ALLEN *et al.* 2010).

Figura 3 - Estrutura do grafeno e suas outras formas alotrópicas



Fonte: Adaptado de Geim; Novoselov (2007)

Embora a definição oficial descreva o grafeno como a camada única do grafite, pode-se considerar camadas duplas ou poucas camadas empilhadas como sendo grafeno, onde se entende por poucas camadas um número inferior a 10. Isso é justificado pelo fato das bicamadas de grafeno ou o “grafeno de poucas camadas” possuírem propriedades eletrônicas diferentes da do grafite (EDWARDS; COLEMAN, 2013).

Um dos métodos de produção do grafeno se dá através da oxidação do grafite por método de Hummers e posterior esfoliação para a separação das folhas. Este método originalmente foi reportado em 1958 e trata-se de um processo do tipo *top-down*, isto é, o processo é feito a partir da quebra das forças de van der Waals, responsável por manter as camadas de grafeno unidas na estrutura 3D do grafite (HUMMERS; OFFEMANN, 1958). O método de Hummers consiste em um forte ataque oxidativo dos carbonos  $sp^2$  presentes no plano estrutural por ácido sulfúrico e permanganato de potássio, seguido de uma reação final com peróxido de hidrogênio, ocasionando a formação de grupos funcionais oxigenados ao longo de sua estrutura (FRAGA *et al.* 2019).

O método de Hummers original contém grande quantidade de reagentes, (2,3 L de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio), além de uma grande quantidade de água por 100 g de grafite em pó (HUMMERS; OFFEMANN, 1958). Esse fato levou os pesquisadores a adaptarem suas rotas de oxidação do grafite de acordo com os seus objetivos; entre eles, o de se desenvolver protocolos menos custosos e menos agressivos ambientalmente. Tais processos ficaram conhecidos como método de Hummers modificado. Assim, o método de Hummers modificado não possui uma metodologia padrão, sendo possível encontrar na literatura processos que propõem diferentes concentrações de reagentes e distintos tempos de reação (MARCANO *et al.* 2010; ZAABA *et al.* 2017).

Devido a sua estrutura, o grafeno possui propriedades que o torna tão atrativo. Sua estrutura eletrônica confere uma resistência mecânica (42 N.m) maior que a do aço, mobilidade eletrônica ( $2 \times 10^5$   $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ ) 100 vezes maior que a do silício, condutividade térmica (5000  $W \cdot m^{-1} \cdot K$ ) mais alta que a do cobre e elevada área superficial ( $2600 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$ ) (SEGUNDO; VILAR, 2016).

### 2.5.1 Funcionalização

Para deixar o grafeno com uma estrutura ainda mais reativa, grupos funcionais são introduzidos em sua superfície. Este procedimento pode ser realizado através da dopagem química, onde heteroátomos são colocados na estrutura do material, ou por funcionalização, um procedimento de manipulação das propriedades físicas e químicas de nano-elementos feita através da introdução de grupos funcionais como carbonila, carboxila, tio-compostos e grupos aminas (SEGUNDO; VILAR, 2016).

A funcionalização pode ser covalente ou não covalente. No processo químico covalente ligações covalentes são criadas na estrutura do grafeno convertendo orbitais  $sp^2$  em

orbitais  $sp^3$ . Neste caso, acontecem modificações de caráter irreversível que provocam alterações significativas no caráter estrutural do plano basal, tais como defeitos de borda, vazios no plano, quiralidades, entre outros (ARAUJO; TERRONES; DRESSELHAUS, 2012). Na funcionalização não covalente, interações intermoleculares fracas, como as forças dipolo-dipolo e de van der Waals, são criadas entre os elementos estruturais do ligante e do grafeno (FRAGA *et al.* 2019; EIGLER; HIRSCH, 2014). Estes processos não provocam alterações na estrutura do plano basal do grafeno, sendo, em muitos casos, modificações de caráter reversível.

Devido a suas propriedades e mais variadas aplicações, os nanomateriais à base de grafeno funcionalizado vêm sendo usados para aplicações ambientais, como adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (ARAUJO *et al.* 2018; FRAGA *et al.* 2020), tecnologia de membranas (HU; MI 2013), processos catalíticos (BAPTISTTELLA *et al.* 2020) e adsorção de metais pesados (YOON *et al.* 2016; LIU *et al.* 2011).

A funcionalização do óxido de grafeno com magnetita ( $Fe_3O_4$ ) têm atraído grande interesse pelo fato da  $Fe_3O_4$  ser um óxido metálico que não é agressivo ao meio ambiente, ser de baixo custo e baixa toxicidade. Além disso, o material formado desta funcionalização (MmOG), une excelentes propriedades de ambos os materiais precursores, assim, pode-se citar a alta área superficial e funcionalidade química do grafeno, bem como propriedades magnéticas das nanopartículas de magnetita. Dessa forma, o nanocompósito MmOG apresenta aplicações em diversas áreas como na biomedicina, na catálise, armazenamento de energia magnética e fluidos magnéticos (MASTERI-FARAHANI; GHAREMANI *et al.* 2019; KASSAEE *et al.* 2011).

### **2.5.2 Grafeno em processos oxidativos avançados**

Desde a sua descoberta e devido as suas excelentes propriedades, o grafeno vem sendo estudado nas mais diversas áreas da ciência. Dentre essas, o estudo de compostos a base de grafeno na aplicação de degradação de contaminantes por processos oxidativos avançados vem ganhando destaque (LI *et al.* 2019; ARSHAD *et al.* 2018; WANG *et al.* 2019; PERREAU; FARIA; ELIMELECH, 2015; YAO *et al.* 2019). Os trabalhos mostraram que a utilização dos óxidos metálicos empregados em POAs, quando ancorados em grafeno melhoram significativamente o desempenho do processo.

Arshad *et al.* (2018) estudaram o grafeno funcionalizado com magnetita ( $OG/Fe_3O_4$ ) para a degradação do alaranjado de metila pelo processo de foto-Fenton-*like*. Para isso, os

autores utilizaram 100 mL de uma solução aquosa do corante a 20 mg.L<sup>-1</sup> e em pH 3, 0,2 g.L<sup>-1</sup> do photocatalisador, 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e radiação UVC (90 W). Como resultado, foi verificado que o nanocompósito (OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) consegue uma degradação do corante de 99,24% em 30 min, enquanto as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sozinhas degradam apenas 43% desse corante.

Wang *et al.* (2019) estudaram a síntese do  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/OG e sua aplicação na reação de foto-Fenton para degradação do azul de metileno. Os testes de fotocatálise foram realizados utilizando 50 mL da solução do corante em concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup>, 10 mg do photocatalisador e 2,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Uma lâmpada de mercúrio de alta pressão foi utilizada como fonte de radiação UV. A degradação foi realizada em 80 minutos e alta eficiência de degradação foi atribuída aos efeitos sinérgicos do processo do tipo Fenton e da fotocatálise. Além disso, o catalisador pôde ser reutilizado por 8 ciclos com pouca perda de atividades catalíticas.

Yao *et al.* (2019) estudaram a degradação da rodamina B por rGS/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/NCL, um aerogel composto por óxido de grafeno reduzido, óxido de ferro e nitrogênio. Os experimentos foram realizados utilizando 60 mL da solução do corante, a uma concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup>, juntamente com 30 mg do photocatalisador e 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As análises foram realizados sob radiação proveniente de uma lâmpada de alta pressão de xenônio. Como resultado, foi observado a completa degradação do corante em 150 minutos. Segundo os autores, o material sintetizado pode ser interpretado como uma combinação de rGS/NCL suportado em Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Desse modo, foi analisado a capacidade fotocatalítica dos dois materiais precursores obtendo 24,4% de degradação para rGS/NCL, e 31,8% para Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

Yu *et al.* (2016) estudaram a síntese do óxido de grafeno funcionalizado com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO) e sua capacidade fotocatalítica na degradação de fenol. Para este estudo, os pesquisadores analisaram variações na dosagem do catalisador, na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e no pH do meio. Como resultado, foi visto que em pH 5, com 10,0 mmol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,25 g.L<sup>-1</sup> do photocatalisador, alcançava-se 98,8% de degradação após 120 min. Além disso, estudos comparativos realizados apenas com as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no escuro e sob radiação UV, e com o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO na presença e na ausência da radiação, mostraram que o maior percentual de degradação foi obtido para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O maior rendimento deste sistema quando comparado ao composto pelas nanopartículas de Fe, isto é, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi justificado pelo fato do OG causar uma maior dispersão das nanopartículas o que favorece a transferência de massa dos poluentes para os sítios ativos durante a reação. Além disso, os autores afirmaram que a presença do OG favorece a adsorção do fenol o que facilitaria sua

posterior fotodegradação. Outro fator seria a forte ligação entre as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e o OG que facilitaria a transferência de elétrons.

### 3 METODOLOGIA

Este capítulo apresenta os reagentes, equipamentos e processos utilizados neste trabalho. Assim, são apresentados os processos de síntese do óxido de grafeno, sua posterior funcionalização com nanopartículas de ferro, e os métodos de caracterização para os dois materiais. Em seguida, é explicitado um esquema do reator utilizado, bem como estudos preliminares e cinéticos realizados para uma solução de RP5. Posteriormente, é mostrado a metodologia de análise da fitotoxicidade para a solução de RP5 após tratamento e para o material sintetizado, bem como o procedimento de análise de reutilização do material. Por fim, são apresentados os testes com efluente têxtil onde são mostrados os processos de caracterização do efluente, análises de influência de variáveis, realizada através de dois planejamentos fatoriais 2<sup>2</sup> e, por fim, estudos cinéticos de adsorção e fotodegradação.

#### 3.1 SÍNTSE E FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

A síntese do óxido de grafeno foi realizada seguindo o método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), a partir de 1,0 g de grafite em pó (*Synth*, 99% P.A.), adição de 25 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (97% P.A., *Dinâmica*) e 3,0 g de permanganato de potássio em pó (KMnO<sub>4</sub> 99% P.A., *Dinâmica*). O processo de homogeneização dos componentes, assim como a adição do KMnO<sub>4</sub> foi realizado com um controle de temperatura em torno de 10–14°C. Após a homogeneização, a reação ocorreu com agitação vigorosa (~350 rpm) durante 6h e foi finalizada através da adição de 35 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (NEON, 35%).

Após a oxidação do grafite, a amostra foi submetida a lavagens com solução de HCl 25% e água destilada até estabilizar o pH da suspensão. O processo de esfoliação para se obter o óxido de grafeno (OG) foi realizado por meio de banho de ultrassom por 4h. A síntese do OG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (MmOG) foi realizada via método hidrotérmico similar ao método proposto por Chai *et al.* (2016). Para isso, uma mistura de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (Moderna) na proporção molar de 3:1 foi colocada em contato com o OG sob vigorosa agitação e temperatura na faixa de 60-70°C. Quando a temperatura atingiu o valor de 60°C, foi realizado o ajuste de pH para 11 utilizando NH<sub>4</sub>OH. Em seguida o sistema permaneceu sob controle rigoroso de agitação e temperatura por seis horas. Após a funcionalização, o material foi submetido a sucessivas lavagens com etanol e água destilada até a estabilização do pH em torno de 6,5.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO

A detecção qualitativa dos grupos funcionais presentes nos materiais produzidos foi realizada através de análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) por refletância atenuada total (*Attenuated Total Reflectance*, ATR), em um espectrômetro IRPrestige-21 (Shimadzu).

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas a fim de analisar as propriedades morfológicas e elementar do material. Para tanto, foi utilizado um microscópio Tescan VEJA 3, com fontes de elétrons de filamento de tungstênio. Para isto, a amostra de MmOG foi levada à estufa em uma temperatura de 80°C por 2 horas, colocada em um porta amostra sob uma fita de carbono e levada para o recobrimento com ouro em equipamento de deposição de vapor (DENTOVACUUM DESK V).

Por meio da difração de raios-X (DRX) foram avaliadas as modificações na estrutura cristalina do grafite, passando pelo óxido de grafeno e pelos óxidos de grafeno com nanopartículas de  $Fe_3O_4$  ancoradas em sua estrutura. Os espectros DRX foram obtidos por meio de incidência dos raios-X nas amostras em um difratômetro Rigaku Ultima IV com ângulo de difração ( $2\theta$ ) variando na faixa angular de 5 a 90°C.

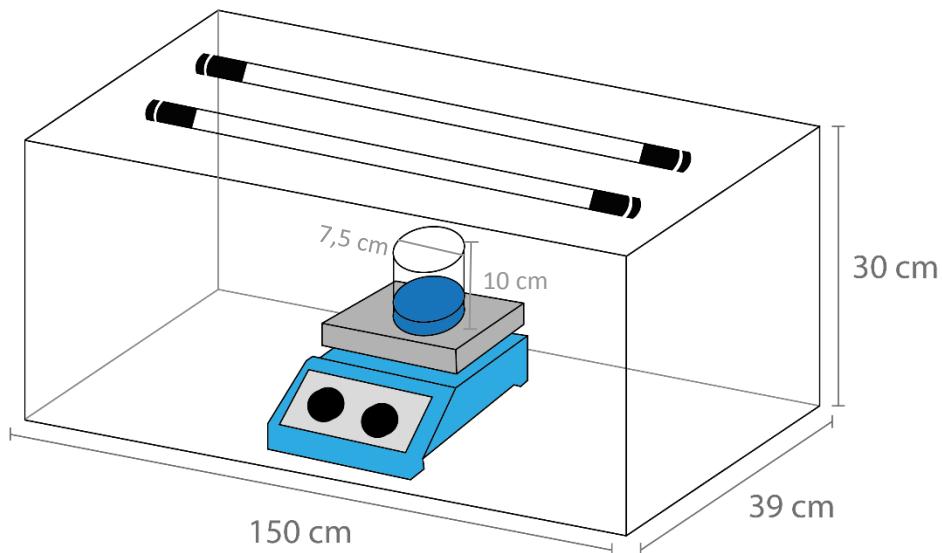
O teste de magnetização foi realizado por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo Av 7 (Microsense). Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente.

Finalmente, o ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) foi realizado segundo o método de adição de sal (MAHMOOD *et al.* 2011), realizado em 12 pontos, com o pH variando entre 2 e 12. As amostras foram depositadas numa mesa agitadora orbital onde permaneceram sob agitação de 200 rpm durante 24 horas. Após esse processo, foram medidos os pHs finais de cada amostra.

### 3.3 ESQUEMA DO REATOR UTILIZADO

A Figura 4 apresenta um esquema do reator de luz UV-C utilizando no desenvolvimento do presente trabalho.

Figura 4 - Esquema do reator de luz UV-C



Fonte: A autora (2021)

O reator consiste em uma estrutura de madeira de 150 cm de comprimento, 39 cm de largura e 30 cm de altura. Apresenta duas lâmpadas de radiação UV-C marca Philips, modelo TUV, 30W 1SL/25, potência de 30W localizada no topo do reator. Além disso, para a realização dos experimentos foi utilizada uma mesa agitadora a 200 rpm, para garantir a agitação e evitar a precipitação do MmOG durante todo o processo.

### 3.4 ESTUDOS PRELIMINARES

Estudos preliminares foram realizados a fim de identificar variações do percentual de degradação do corante RP5 a partir de variações na dosagem do MmOG, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH da solução. Assim, foram testadas dosagens de OG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> iguais a 0,05 g, 0,275 g e 0,5 g, para uma suspensão de 0,012 g.mL<sup>-1</sup>, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 300 mg.L<sup>-1</sup>, 997,5 mg.L<sup>-1</sup> e 1695 mg.L<sup>-1</sup>; e o pH variando em 3,0; 5,0; 6,0; 9,0 e 10,0. Os valores escolhidos para cada fator foram baseados em estudos anteriores.

Estudos de influência da dosagem de MmOG e contração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram realizados através da combinação dos valores em estudo de cada fator em uma solução de RP5 (100 mg.L<sup>-1</sup>). Assim, o sistema foi montado em um bêquer de 400 mL e levado ao reator de luz UV-C sob agitação de 300 rpm por 90 min. Vale ressaltar que durante a análise desses dois fatores, o terceiro fator (pH) foi mantido igual ao pH natural da solução. Ao final, a

concentração final da solução foi determinada através de análise espectrofotométrica de Uv-vis (Thermo Genius). A Figura A1 (Apêndice A) apresenta a curva analítica utilizada.

Em seguida, foram realizados os estudos para investigar a influência do pH na fotodegradação do RP5. Para isso, 100 mL de RP5 (100 mg.L<sup>-1</sup>) foram colocados juntamente com a dosagem de MmOG e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que apresentaram o maior percentual de degradação do RP5 no teste anterior, em um bêquer de 400 mL. O sistema foi levado ao reator de luz UV-C sob agitação de 300 rpm por 90 min. Ao final, a concentração final da solução foi determinada através de análise espectrofotométrica de Uv-vis (Thermo Genius). O experimento foi repetido para cada valor de pH em estudo e os experimentos foram realizados em duplicata.

### 3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O óxido de grafeno é um material com elevada capacidade adsorptiva, por isso foi realizada uma cinética de adsorção de modo a saber, ao final do experimento, o percentual de remoção de RP5 decorrente deste processo. Uma solução de 100 mL de RP5 a 100 mg.L<sup>-1</sup> foi colocada em um bêquer de 400 mL e a cinética de adsorção foi realizada seguindo as melhores condições encontradas nos estudos preliminares, na ausência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e dentro do reator de luz UV-C desligado. Os tempos analisados foram: 1,5,10,15,30,45,60,120,180 min. Todo o procedimento foi realizado em duplicata.

Após os experimentos, os dados experimentais foram ajustados para os modelos de PPO (Equação 3, item 2.31), PSO (Equação 5, item 2.31), IPD (Equação 7, item 2.31) e modelo de Elovich (Equação 6). Os ajustes foram realizados através do método da regressão não linear de acordo com a ferramenta “*non-linear curve fit*” do Origin® 9.0. Os parâmetros estatísticos utilizados para validar o ajuste dos modelos foram o coeficiente de regressão não linear (R<sup>2</sup>, adimensional) (Equação 25) e o fator qui-quadrado (χ<sup>2</sup>, adimensional) (Equação 26).

$$R^2 = \frac{\sum(q_{mean} - q_{cal})^2}{\sum(q_{cal} - q_{mean})^2 + \sum(q_{cal} - q_{exp})^2} \quad (25)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{cal}^2} \quad (26)$$

Onde  $q_{\text{mean}}$  representa o valor médio da capacidade adsorptiva experimental ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $q_{\text{cal}}$  representa a capacidade adsorptiva calculada ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e  $q_{\text{exp}}$  representa a capacidade adsorptiva experimental ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (WANG; GUO, 2020).

### 3.6 CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO

A cinética de fotodegradação foi realizada sob as melhores condições encontradas nos estudos preliminares. Assim, 100 mL de RP5 a 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  foram adicionados em um bêquer de 400 mL e levados ao reator. Primeiramente, o MmOG foi adicionado ao sistema e deixado em contato com o corante por tempo suficiente para se atingir o equilíbrio cinético de adsorção. Após esse período, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionado e o reator foi ligado. Os tempos analisados foram: 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 min. Todo o procedimento foi realizado em duplicata.

Assim como realizado nos estudos de cinética de adsorção, os dados experimentais foram ajustados para os modelos de PPO (Equação 27), PSO (Equação 28) e proposto por Chan e Chu (Equação 29). Os ajustes foram realizados por meio do método da regressão não linear no Origin® 9.0.

$$\frac{C}{C_0} = e^{(-k_1 t)} \quad (27)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{[k_2 C_0 t + 1]} \quad (28)$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (29)$$

Nas quais: C representa a concentração no tempo t da solução em  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_0$  representa a concentração inicial da solução de RP5 em  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; t representa o tempo dado em minutos,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) representam as constantes cinéticas de PPO e PSO, respectivamente, e  $\sigma$  e  $\rho$  são as constantes do modelo proposto por Chan e Chu que podem ser encontradas a partir da linearização da Equação 29. Assim, tem-se:

$$\frac{t}{1 - C/C_0} = \rho + \sigma t \quad (30)$$

Derivando a Equação 29 obtém-se:

$$\frac{dC/dC_0}{dt} = \frac{-\rho}{(\rho + \sigma t)^2} \quad (31)$$

Analizando as Equação 30 e 31 nos dois casos extremos, isto é, quando  $t$  é igual a 0 e quando  $t$  assume um valor próximo do infinito ( $t \rightarrow \infty$ ), tem-se, respectivamente, que:

$$\frac{dC/dC_0}{dt} = -\frac{1}{\rho} \quad (32)$$

$$1 - \frac{C_{t \rightarrow \infty}}{C_0} = \frac{1}{\sigma} \quad (33)$$

Interpretando os resultados obtidos nas Equações 32 e 33 percebe-se que  $1/\rho$  representa a remoção inicial do contaminante. Dessa forma, quanto maior for o valor dessa razão, maior será o decaimento inicial. A Equação 33, por outro lado, representa a capacidade oxidativa máxima do sistema (CHAN; CHU 2003).

### 3.7 ENSAIOS DE FITOTOXICIDADE DO RP5 E DO MATERIAL

A fitotoxicidade da solução de RP5 após tratamento foi analisada através da sua exposição a sementes de cebola (*Allium cepa L.*). Para isso, 10 sementes de cebola foram dispostas em papel filtro e colocadas em placa de Petri. Em seguida, 4,0 mL de RP5 após tratamento foram adicionados aos sistemas. Também foi realizado o controle positivo através de uma solução de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $0,02 \text{ g.L}^{-1}$ ), e negativo utilizando água destilada. Por fim, as placas foram cobertas com papel alumínio e colocadas na estufa a  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  por 120 horas (GERBER *et al.* 2017; MENDES *et al.* 2016; BELLANI *et al.* 2020). Todo o experimento foi realizado em triplicata e a fitotoxicidade foi avaliada analisando o índice de crescimento relativo (ICR) e o índice de germinação (IG) conforme as Equações 34 e 35, respectivamente.

$$ICR = \frac{RLS}{RLC} \quad (34)$$

$$IG = ICR \frac{G}{GSC} 100\% \quad (35)$$

Onde RLS é o comprimento da raiz na amostra; RLC é o comprimento da raiz no controle negativo; G é o número total de sementes germinadas e GSC é o número total de sementes germinadas na placa de controle.

Analogamente, a fitotoxicidade do MmOG foi analisada através da exposição de 4 mL da suspensão a sementes de pepino (*Cucumis sativus L.*). Os experimento foram realizados

em triplicata e a fitotoxicidade foi avaliada analisando o índice de crescimento relativo (ICR) e o índice de germinação (IG) conforme a Equação 34 e 35, respectivamente.

### 3.8 ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO MATERIAL

Para os testes de reutilização foi seguida uma metodologia similar ao proposto por Baptisstela *et al.* (2020). Para isso, o material foi submetido ao processo de adsorção e fotodegradação por um período equivalente ao tempo de equilíbrio encontrado nos resultados dos estudos cinéticos. Então, 100 mL de RP5 a 100 mg.L<sup>-1</sup> foram colocadas em bêquer de 400 mL e levado ao reator UV-C, juntamente com 0,05 g de MmOG e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sob agitação de 300 rpm. O sistema foi deixando no reator por três horas e ao final a concentração foi medida no espectrofotômetro UV-Vis (Thermo Genius). Depois disso, o photocatalisador foi separado com a ajuda de um campo magnético externo, lavado com água destilada e levado novamente ao sistema. O processo foi repetido por 5 ciclos. Ao final, o material foi separado e preparado para uma análise de EDS a fim de compara-lo com a condição inicial.

### 3.9 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL

Amostras de águas residuais têxteis brutas (ARTB) e águas residuais têxteis coaguladas (ARTC) foram coletados na lavanderia Nossa Senhora do Carmo localizada na cidade de Caruaru, estado de Pernambuco, Brasil. Ambos os efluentes foram caracterizados quanto a turbidez (*Quimis*), pH (Q400as - *Quimis*), cor aparente (NOVA 60 Merck), condutividade (Q400as - *Quimis*) e demanda química de oxigênio (DQO) onde foi utilizado o método colorimétrico.

### 3.10 PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>2</sup>

Um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central (em triplicata), totalizando 7 ensaios, foi realizado para analisar a influência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e da dosagem do MmOG para o tratamento do efluente têxtil real. Assim, foram testados os valores de 3,0 mg (-); 6,0 mg (0) e 9,0 mg (+) para a dosagem do MmOG, enquanto para a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram testados 950 mg.L<sup>-1</sup> (-); 1425,00 mg.L<sup>-1</sup> (0) e 1900,00 mg.L<sup>-1</sup> (+).

Desse modo, 25 mL do ARTB em temperatura ambiente ( $25 \pm 5$  °C) foram colocados em placa de Petri juntamente com uma combinação de valores de dosagem de MmOG e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Matriz de planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central em triplicata

<b><math>m(\text{MmOG})</math> (mg)</b>	<b><math>[\text{H}_2\text{O}_2]</math> (mg.L<math>^{-1}</math>)</b>
+	+
+	-
-	+
-	-
0	0
0	0
0	0

Fonte: A autora (2021)

Os sistemas foram levados ao reator de luz UV-C por 2 horas. Os resultados foram analisados quanto a remoção de cor e turbidez.

### 3.11 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO

Foram realizadas cinéticas de adsorção e fotodegradação a fim de quantificar a remoção de DQO referente a cada um desses processos. Primeiramente, 25 mL de ARTB foram colocados em uma placa de Petri com 3,0 mg de MmOG. O sistema foi deixado no escuro e a cinética foi realizada nos tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 min. Ao final de cada intervalo de tempo, foram realizadas medições de cor e DQO (Digestor modelo CR2200) e uma análise de varredura espectral UV-Vis realizada de 200 a 800 nm.

A cinética de fotodegradação foi realizada após encontrado o tempo de equilíbrio da cinética de adsorção. Assim, o sistema (ARTB+MmOG) foi deixado no escuro por um período igual ao tempo de equilíbrio de adsorção. Ao final, mediu-se a DQO da solução e 70  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (950 mg.L $^{-1}$ ) foram acrescentados ao sistema que foi levado ao reator UV-C. A cinética foi realizada nos tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 min. Ao final, as amostras

foram caracterizadas através da medição da cor, DQO e varredura espectral Uv-vis (200-800 nm). Os dados experimentais foram ajustados de acordo com o modelo de PPO (Equação 3), PSO (Equação 5) para a cinética de adsorção, e pseudo-zero ordem (Equação 36), pseudo-primeira ordem (Equação 37), pseudo-segunda ordem (Equação 38) e o modelo cinético de Chan e Chu (Equação 29), para a cinética de fotodegradação.

$$\frac{DQO_t}{DQO_0} = 1 - \frac{-k_0 t}{DQO_0} \quad (36)$$

$$\frac{DQO_t}{DQO_0} = e^{-k_1 t} \quad (37)$$

$$\frac{DQO_t}{DQO_0} = \frac{1}{k_2 DQO_0 t + 1} \quad (38)$$

Onde  $DQO_t$  representa a DQO no instante  $t$ ,  $DQO_0$  representa a DQO inicial,  $k_0$ ,  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes cinéticas dos modelos de zero, primeira e segunda ordem, respectivamente.

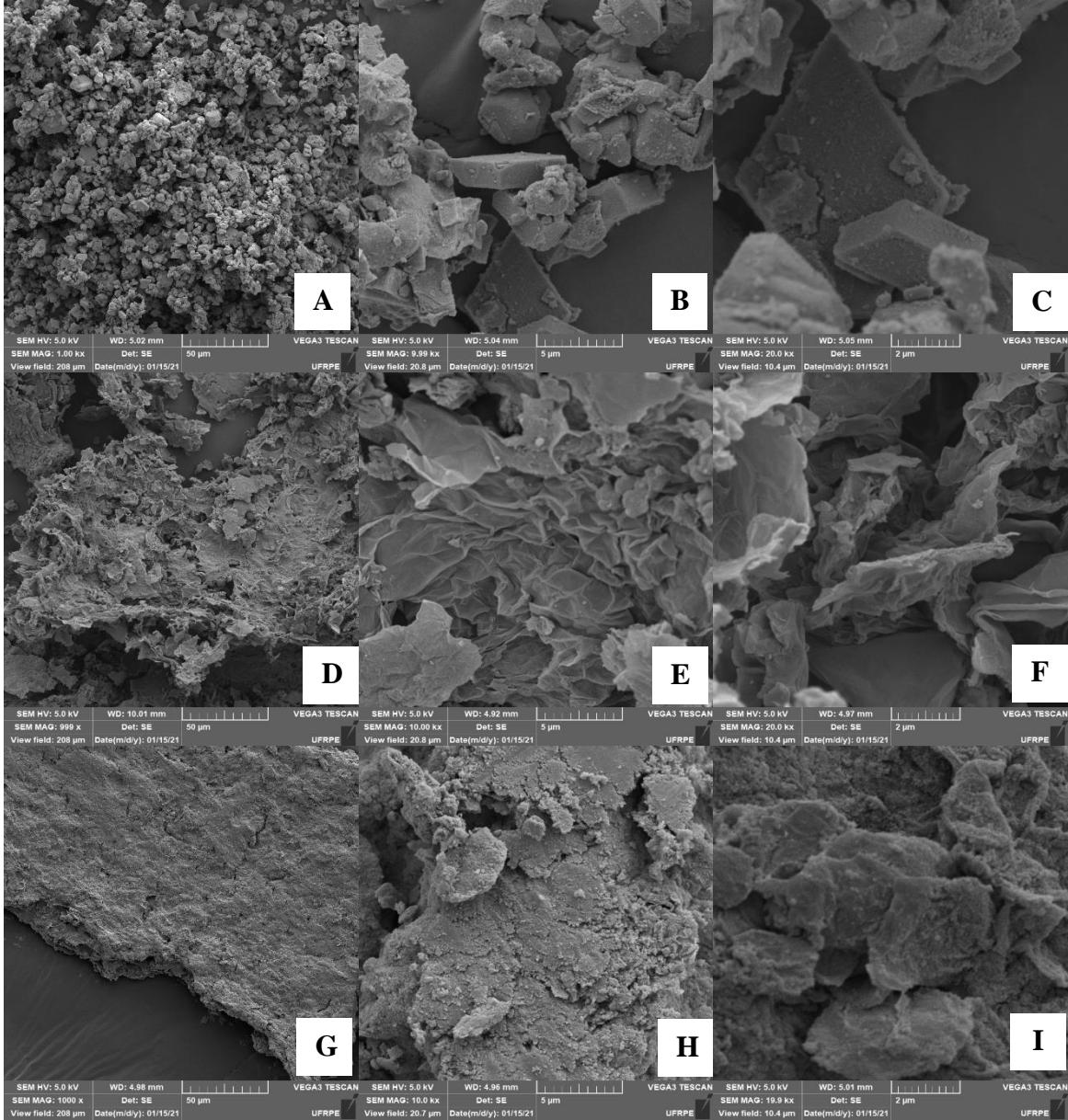
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados os resultados encontrados no desenvolvimento da metodologia descrita acima. Primeiramente, são apresentados os resultados de caracterização onde foi possível comprovar a síntese do óxido de grafeno a partir da oxidação do grafite, e sua posterior funcionalização com Fe. Em seguida, são apresentados os resultados dos testes preliminares, seguido pelos resultados das cinéticas de adsorção e fotodegradação. Os ensaios de fitotoxicidade e reutilização são apresentados mostrando, respectivamente, o caráter fitotoxicológico da solução de RP5 após tratamento e do MmOG, e a estabilidade fotocatalítica do material. Por fim, são apresentados a caracterização e os estudos cinéticos com efluente têxtil, o mecanismo proposto para a degradação do RP5 pelo MmOG e uma análise de custo do photocatalisador produzido.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO

Diversas caracterizações foram realizadas a fim de comprovar a síntese do MmOG através da impregnação de partículas de  $Fe_3O_4$  na superfície do OGm. Análises de MEV foram realizadas a fim estudar a morfologia dos materiais sintetizados. As imagens da  $Fe_3O_4$ , OGm e MmOG são apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Micrografia MEV da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  x 1000 (A); x 10000 (B); x 20000 (C); para OGm x 1000 (D); x 10000 (E); x 20000 (F) e MmOG x 1000 (G); x 10000 (H) e x 20000 (I)



Fonte: A autora (2021)

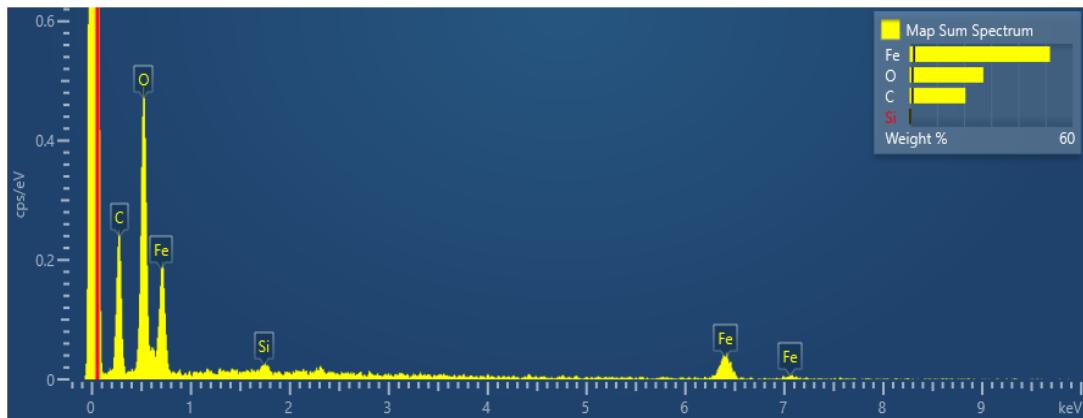
Analizando as imagens das Figuras 5A, 5B e 5C percebe-se uma morfologia heterogênea para as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esta heterogeneidade pode ser justificada pela metodologia da síntese que envolvia a utilização de dois sais de Fe ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Outro fator seria a possível aglomeração das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  durante o preparo da amostra. As imagens referentes ao MmOG (Figura 5G, 5H e 5I) mostram uma superfície rugosa diferente do apresentado pelo OGm (Figura 5D, 5E e 5F) que diz respeito a presença da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Resultados semelhantes foram obtidos por Yoon e colaboradores (2016) ao analisar a morfologia do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido funcionalizados

com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Hong *et al.* (2016) notaram uma superfície mais áspera e rugosa no óxido de grafeno funcionalizado com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  quando comparada ao mesmo óxido puro.

A Figura 5 mostra também uma sobreposição das folhas de grafeno para as amostras de OGm e MmOG. Isto pode ser justificado pelo fato das folhas voltarem a se empilhar durante a secagem do material para o preparo da amostra. A mesma observação foi feita por Fraga *et al.* (2020) ao analisar a morfologia do óxido de grafeno funcionalizado com grupos amina e nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Os resultados encontrados para a análise elementar do MmOG estão dispostos na Figura 6 e na Tabela 3.

Figura 6 – Espectro de EDS para o MmOG



Fonte: A autora (2021)

Tabela 3 – Resultados do EDS para o MmOG

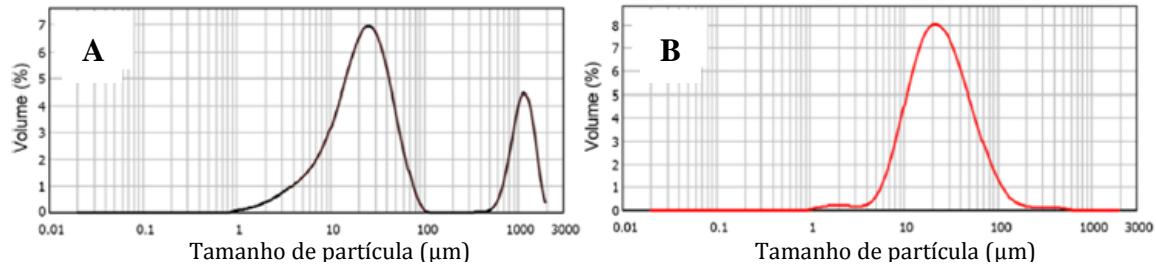
	Peso elementar	$\sigma$
Fe	52.6	2.1
O	28.5	1.5
C	18.8	1.3

Fonte: A autora (2021)

A presença de oxigênio no material é decorrente do processo inicial de oxidação do grafite, onde ocorrem ligações de grupos oxigenados com os carbonos do plano basal do grafeno. A presença de Fe nos resultados, indica que o processo de síntese foi bem sucedido.

A Figura 7 apresenta os resultados encontrados na análise de DLS para o OGm (Figura 7A) e MmOG (Figura 7B).

Figura 7 - Distribuição de tamanho de partícula para OGm (A) e MmOG (B)

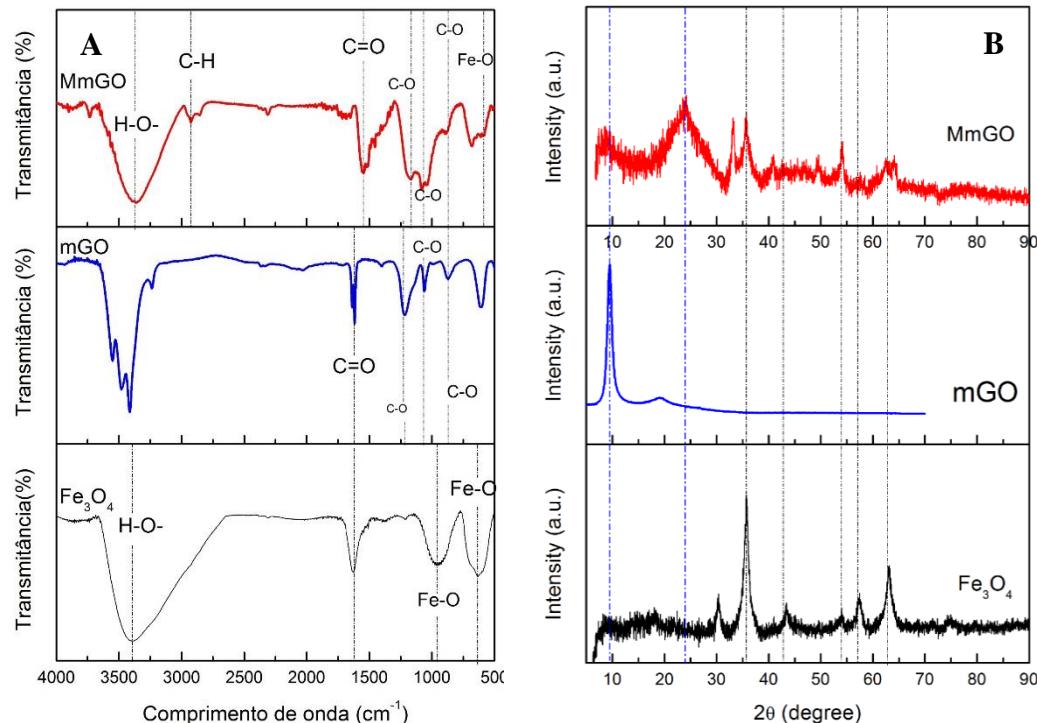


Fonte: A autora (2021)

Os resultados da Figura 7 mostraram que até 90% das partículas tinham diâmetro característico concentrados abaixo de 64,25  $\mu\text{m}$  (MmOG) (Figura 7B) e 1131,50  $\mu\text{m}$  (OGm) (Figura 7A). Estes resultados evidenciam a aglomeração de nanofolhas de OGm em suspensão aquosa, enquanto que o MmOG permaneceu disperso. Isso é explicado pelas fortes interações hidrofílicas entre nanopartículas de OGm e moléculas de água devido à formação de ligações de hidrogênio pelos grupos oxigenados.

A Figura 8A apresenta os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , OGm e MmOG.

Figura 8 - A Espectros de FTIR do OGm,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e MmOG; B DRX do OGm,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e MmOG



Fonte: A autora (2021)

Na Figura 8A verifica-se que o OGm apresenta banda em 1621,57 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuída ao grupamento carbonila (-C=O) (FRAGA *et al.* 2019). Já as bandas em 1067,64 cm<sup>-1</sup> e 1227,45 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao alongamento C-O relacionado à presença do grupo alcóxi e grupo epóxi, respectivamente (URBAS *et al.* 2014). Além disso, a banda em 870,6 cm<sup>-1</sup> é atribuída à deformação do anel epóxi (ZHU *et al.* 2010). A presença de grupos alcóxi, epóxi e carbonila confirma a oxidação das nanofolhas de grafite.

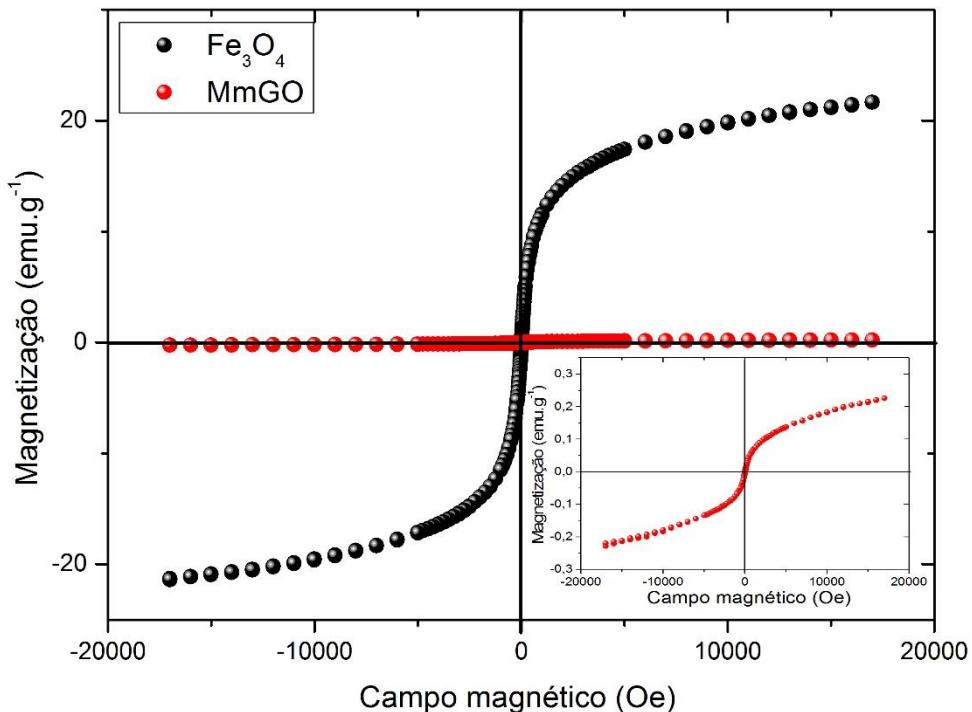
No que diz respeito ao espectro da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> observam-se bandas entre 500 e 636,27 cm<sup>-1</sup> e uma banda próxima a 1000 cm<sup>-1</sup>, que são atribuídas a vibrações da ligação Fe-O das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (HONG *et al.* 2016; URBAS *et al.* 2014; VIEIRA *et al.* 2020). A banda larga presente em 3250 e 3500 cm<sup>-1</sup> e a banda em 1621,56 cm<sup>-1</sup> corresponde, respectivamente, ao alongamento das ligações H-O dos grupos hidroxila e a vibrações de flexão das moléculas de água adsorvidas na amostra (XING *et al.* 2011).

Por fim, o espectro do MmOG apresenta bandas características dos dois materiais precursores, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e OGm, indicando que o OGm foi impregnado com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Além disso, a banda em 2922,54 cm<sup>-1</sup> presente no espectro do MmOG é atribuída a banda a ligação C-H (HONG *et al.* 2016). Depois da funcionalização, a banda correspondente a ligação Fe-O foi deslocada para 636,27 para 587,25 cm<sup>-1</sup>.

As amostras de MmOG, OGm e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram caracterizadas por DRX e os resultados estão expostos na Figura 8B. O difratograma do MmOG apresenta os picos característicos de ambos os materiais precursores, OGm e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mostrando que o OGm foi impregnado com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para formar o MmOG. Os picos em 2θ iguais a 35,8° (311); 42,71° (400); 54,09° (511) e 62,8° (440) presentes nos difratogramas do MmOG e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são característicos da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS No. 19-0629) (QI *et al.* 2015). O pico em 10° (002) característico do difratograma do OGm e presente no difratograma do MmOG indica a presença de camadas residuais empilhadas de OGm. O pico largo em 23,95° (002) é atribuído a redução parcial do OGm causada pela reação de co-precipitação de íons de ferro (RAGHU *et al.* 2017).

A fim de entender melhor sobre a característica magnética do material que foi sintetizado, foi realizado um teste de magnetização e os resultados são apresentados na Figura 9.

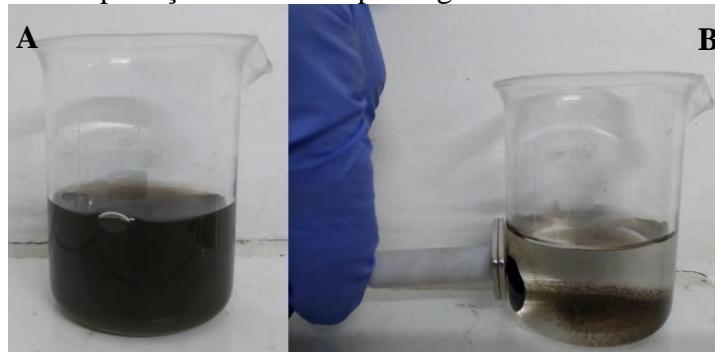
Figura 9 – Curva de magnetização da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e MmOG



Fonte: A autora (2021)

A Figura 9 mostra a magnetização de saturação do MmOG e da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  onde é possível verificar a ausência de coercividade e a magnetização remanescente, indicando que o MmOG tem propriedades superparamagnéticas, isto é, o material apresenta magnetização apenas quando está na presença de um campo magnético externo (HOU *et al.* 2010). O baixo valor encontrado para a magnetização de saturação máxima ( $0,22 \text{ emu.g}^{-1}$ ) é justificado pelo fato do Ogm ser um material não magnético. Apesar disso, o MmOG apresenta uma boa resposta magnética visto que ao aproximar um ímã de um bêquer contendo MmOG, o material se move rapidamente através do campo magnético e deposita-se próximo do ímã (Figura 10).

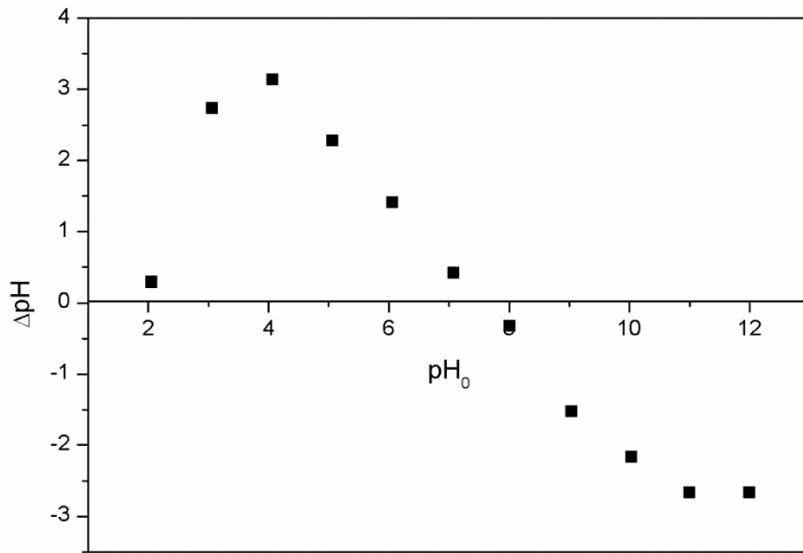
Figura 10 – **A** MmOG disperso em água; **B** MmOG sendo arrastado por ação de um campo magnético externo.



Fonte: A autora (2021)

A Figura 11 apresenta os resultados encontrados para o teste de ponto de carga zero do material.

Figura 11 – pH<sub>PCZ</sub> do MmOG



Fonte: A autora (2021)

Analizando a Figura 11 percebe-se que o valor do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) encontrado para o MmOG foi de 7,5. O pH<sub>PCZ</sub> é usado para determinar a facilidade de um substrato em adsorver um contaminante. Quando o pH for igual ao pH<sub>PCZ</sub>, a carga da superfície do adsorvente é igual a zero e o material não estará susceptível a adsorver os contaminantes por interações eletrostáticas. Se pH < pH<sub>PCZ</sub>, a superfície do material estará carregada positivamente, logo a adsorção de contaminantes aniónicos é favorecida. Por outro lado, quando pH > pH<sub>PCZ</sub> a superfície do material estará carregada negativamente, e a adsorção de contaminantes catiônicos será favorecida (MAHMOOD *et al.* 2011).

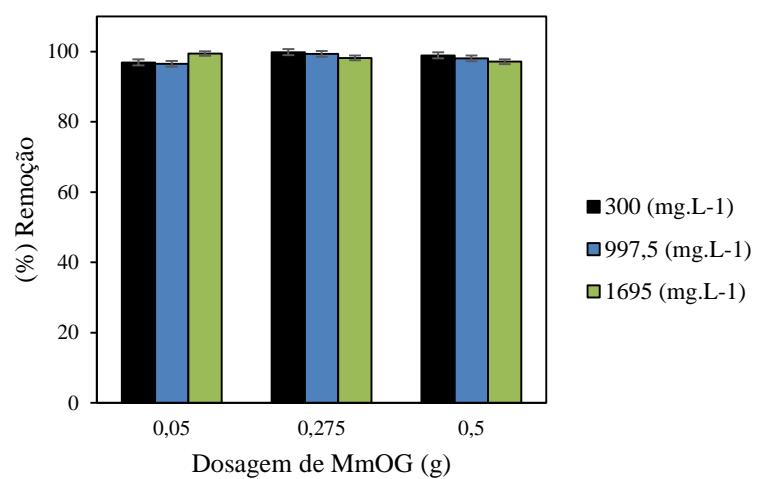
#### 4.2 ESTUDOS PRELIMINARES

Estudos preliminares foram realizados a fim de entender melhor a capacidade que o MmOG tem em degradar o corante RP5. Para isso, foram analisado o percentual de degradação de uma solução de RP5 a partir de combinações de massa de catalisador e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ao encontrar o melhor resultado de dosagem de catalisador e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi analisado a mudança no percentual de degradação da solução com a mudança de pH do meio. Aqui vale ressaltar que todos os valores testados foram baseados no que é encontrado na literatura e em outros estudos realizados.

#### 4.2.1 Teste de dosagem de MmOG e peróxido de hidrogênio

Os testes preliminares foram realizados conforme metodologia descrita no item 3.6 a fim de obter as melhores condições de trabalho para a degradação do RP5. A Tabela B1 (Apêndice B) e a Figura 12 mostram os resultados obtidos para os testes de dosagem de MmOG e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Figura 12- Resultados obtidos no teste preliminar de avaliação de dosagem de MmOG e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Fonte: A autora (2021)

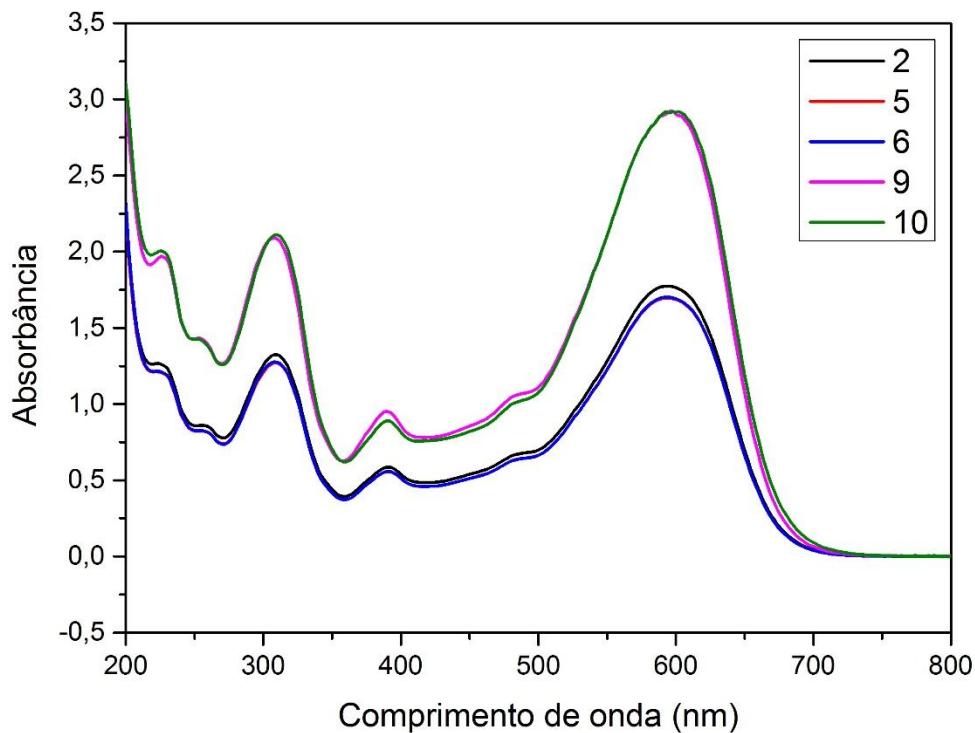
Analizando os resultados apresentados na Figura 12 percebe-se que todas as condições testadas apresentaram um alto percentual de remoção ( $>95\%$ ). Além disso, os melhores resultados encontrados foram para os sistemas formados por 0,05 g de MmOG e 1695  $\text{mg.L}^{-1}$  (99,41%) e 0,275 g de MmOG e 300  $\text{mg.L}^{-1}$  (99,81%). Uma vez que os resultados da fotodegradação do RP5 não sofreram influência significativa da dosagem de MmOG, foi escolhido seguir os experimentos posteriores com 0,05 g de MmOG e 1695  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , visto que a maior dosagem de MmOG implicaria em um maior custos para o sistema.

#### 4.2.2 Teste de pH

Para analisar a dependência do processo com a variação do pH, primeiramente, foi necessário avaliar o comprimento de onda de maior absorbância do corante nos valores de pH

analizados. A Figura 13 apresenta o espectro de absorbância de uma solução de RP5 à 100 mg.L<sup>-1</sup>.

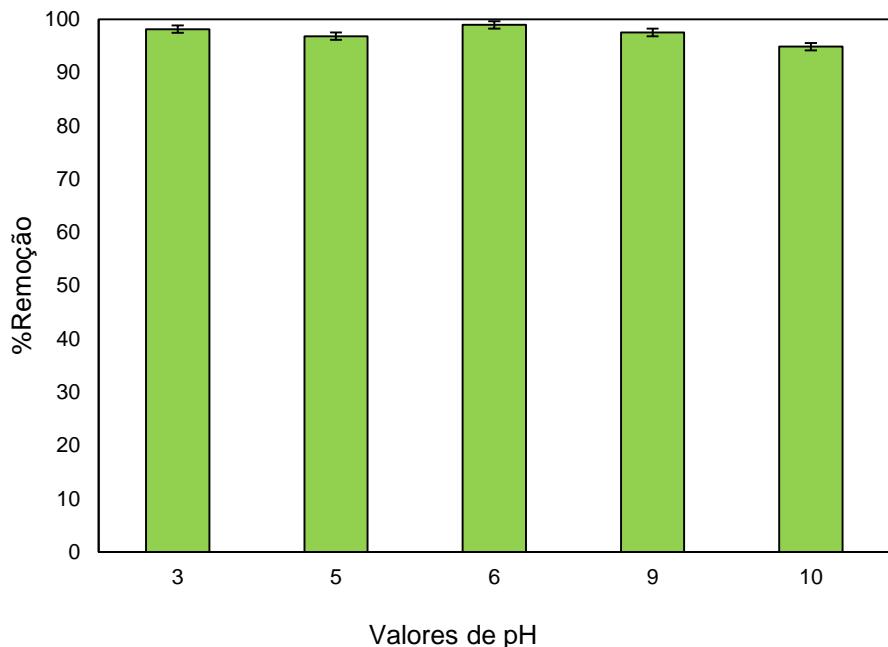
Figura 13 - Espectro de absorção de uma solução de RP5 à 100 mg.L<sup>-1</sup> para valores de pH de 2, 5, 6, 9, 10



Fonte: A autora (2021)

A Figura 13 mostra que o comprimento de onda de maior absorbância (595 nm) não apresentou variação com a mudança de pH, o que demonstra a estabilidade da estrutura molecular do RP5, dado que este não sofreu degradação em decorrência da alteração da acidez do meio. Assim, a partir dos resultados obtidos nos testes de dosagem de MmOG e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi analisada a influência do pH do meio na degradação da solução de RP5. Os resultados são apresentados na Figura 14 e na Tabela B2 (Apêndice B).

Figura 14 - Resultados obtidos no teste preliminar de avaliação do pH do meio para a degradação de 100 mL de RP5 empregando 0,05 g de MmOG e  $1695 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$



Fonte: A autora (2021)

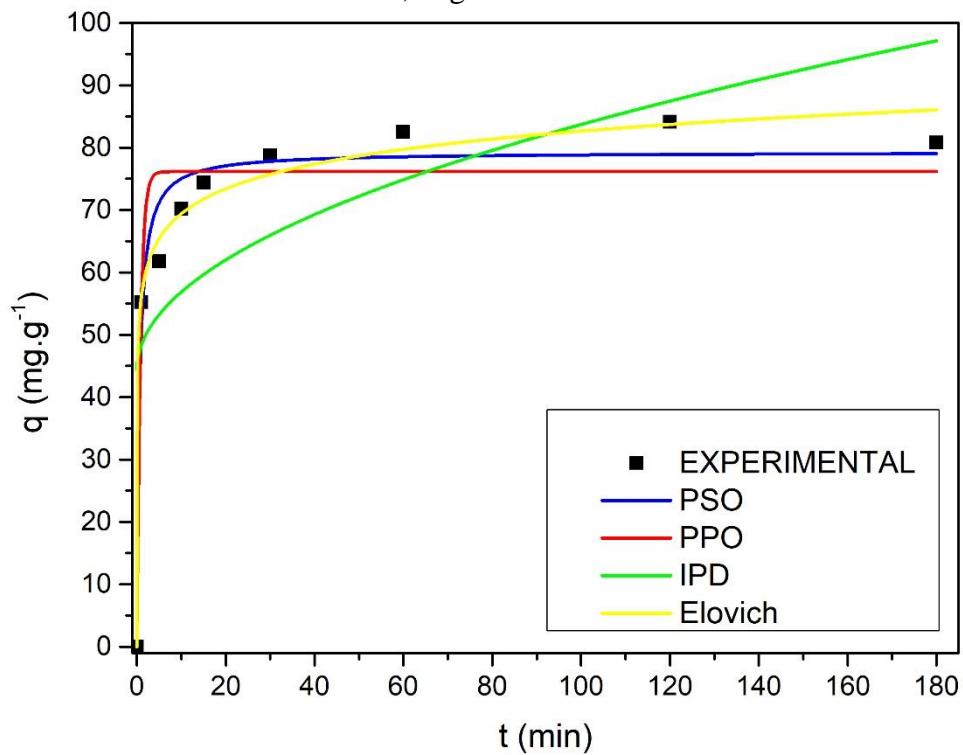
Analizando a Figura 14 percebe-se que a degradação do RP5 não é sensível à variação de pH visto que todos os valores testados obtiveram bons resultados ( $> 90\%$ ). Além disso, os melhores resultados foram para o pH 3 e pH 6 com 98,14 % e 98,95 % de remoção, respectivamente. Para o processo de adsorção, o pH é uma variável importante por interferir diretamente na eficiência de remoção do MmOG. Como o RP5 é um corante aniónico sua adsorção por interações eletrostática é favorável quando o pH do meio é menor que o pH<sub>PCZ</sub> do material (FRAGA *et al.* 2020). Para o processo foto-Fenton homogêneo, sabe-se que o pH ideal ocorre em torno de 3 devido a precipitação dos íons de Fe para valores de pH maiores que este. No entanto, quando se trata do processo Fenton heterogêneo, os íons de Fe encontram-se impregnados na superfície do material e não sofrem a interferência do pH do processo homogêneo (BAPTISTTELLA *et al.* 2020; XU *et al.* 2018). O resultado encontrado mostra um bom percentual de degradação para valores acima e abaixo do pH<sub>PCZ</sub>. Este resultado pode ser justificado pelo fato de além do processo de adsorção ser combinado com o processo de foto-Fenton heterogêneo, as ligações entre as moléculas do contaminante e o MmOG no processo adsorptivo não serem de natureza eletrostáticas e sim de natureza química. Neste caso, trabalhar em um pH menor que o pH<sub>PCZ</sub> não acarretaria em uma repulsão das moléculas do RP5 com as partículas do MmOG visto que a natureza das ligações envolvidas

são mais fortes que as interações eletrostáticas. Além disso, a estrutura do RP5 (Figura 3, item 3.1) formada por quatro anéis aromáticos e dois grupos azo ( $-N=N-$ ) contribuem para processo dessa natureza (FRAGA *et al.* 2020).

#### 4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A capacidade adsorptiva do MmOG foi avaliada a fim de verificar o percentual de remoção do contaminante decorrente do processo adsorptivo. A cinética de adsorção foi realizada e os resultados estão apresentados na Figura 15 e na Tabela 4.

Figura 15 - Ajustes cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de difusão intrapartícula (IPD) e modelo de Elovich para adsorção de 100 mL de RP5 à 100  $mg\cdot L^{-1}$  em pH 6 por 0,05 g de MmOG.



Fonte: A autora (2021)

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos para adsorção do RP5 por MmOG

Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		Difusão intrapartícula				Modelo de Elovich			
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	1,27	$\sigma$ 0,36	$k_2$ (g. mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,022	$\sigma$ 0,007	$k_{IP}$ (L mol <sup>-1</sup> )	3,93	$\sigma$ 1,60	$\alpha$ (g. mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	9,82x10 <sup>4</sup>	$\sigma$ 1,36x10 <sup>4</sup>
$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	76,17	2,77	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	79,29	2,26	$k_0$ (mg.g <sup>-1</sup> )	44,44	10,96	$\beta$ (mg.g <sup>-1</sup> )	0,17	0,02
$R^2$	0,92		$R^2$	0,97		$R^2$	0,38		$R^2$	0,99	
$\chi^2$	53,43		$\chi^2$	26,36		$\chi^2$	427,33		$\chi^2$	9,43	

Fonte: A autora (2021)

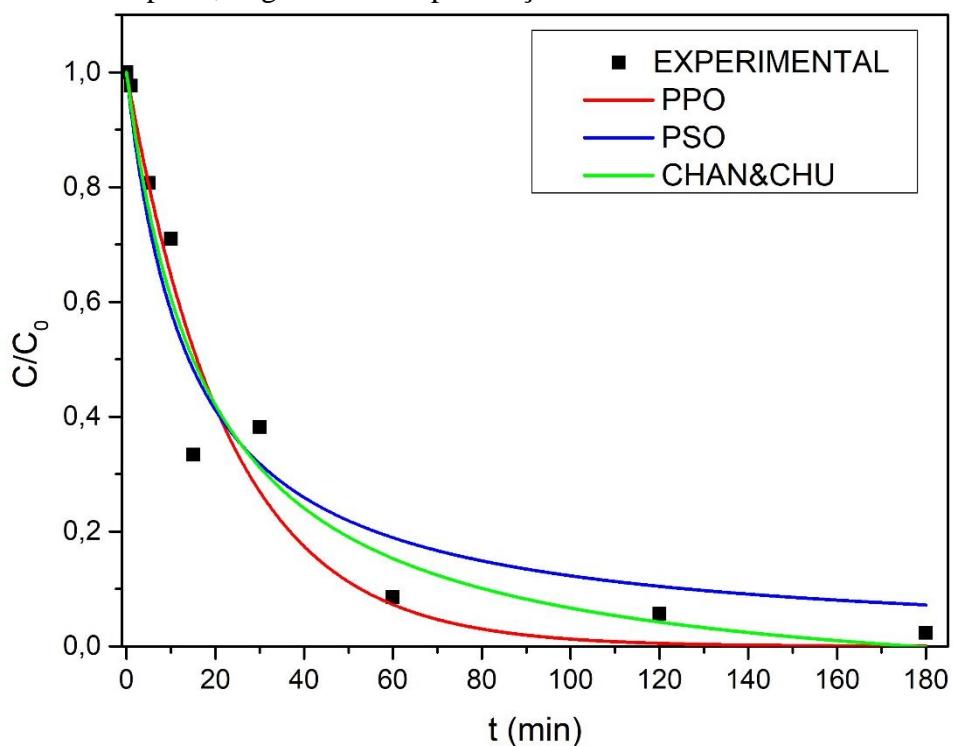
Analizando os dados da Figura 15 percebe-se que o sistema atinge o equilíbrio após 60 minutos. Além disso, os resultados expostos na Figura 15 e na Tabela 4 mostram que os dados experimentais apresentaram bons ajustes aos modelos de PPO, PSO e o de Elovich ( $R^2 > 0,90$ ) no entanto, o modelo que melhor se ajustou foi o de Elovich devido ao maior valor de  $R^2$  ( $R^2=0,99$ ) e menor valor do fator qui-quadrado ( $\chi^2=9,43$ ). O modelo de Elovich assume que as superfícies sólidas são energeticamente heterogêneas. Além disso, para este modelo, o elevado valor encontrado para  $\alpha$  indica uma rápida taxa de adsorção inicial, enquanto o baixo valor de  $\beta$  indica a difícil ocorrência de adsorção (MARQUES *et al.* 2019).

Os resultados obtidos mostram também que o modelo IPD não teve bom ajuste aos dados experimentais ( $R^2=0,38$ ) mostrando que a difusão nos poros não é a etapa controladora do processo. Isto se justifica pelo fato do MmOG ser um material de características muito próximas dos nanomateriais carbonáceos bidimensionais (2D), resultando numa estrutura de baixa porosidade e, por isso, a difusão intrapartícula não é predominante. Portanto, pode-se afirmar que para o presente estudo, a etapa limitante do processo adsorptivo é a difusão no filme líquido, informação que é confirmada por um ajuste mais satisfatório do modelo de pseudo-segunda-ordem ( $R^2=0,97$ ,  $\chi^2=26,36$ ) (MINITHA *et al.* 2017). Uma vez que as moléculas do contaminante se aproximam da superfície do adsorvente, estas se ligam aos sítios ativos através de forças interativas com os grupos funcionais presentes nesta estrutura (BABAEI *et al.* 2017; FRAGA *et al.* 2020). Resultado semelhante foi encontrado por Fraga *et al.* (2020) ao testar um nanoadsorvente a base de grafeno para degradar uma solução de *Drimaren Red*.

#### 4.4 CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO

A cinética de fotodegradação foi iniciada após o MmOG ser colocado em contato com a solução de RP5 por tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Em seguida, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionado ao sistema, o reator foi ligado e o experimento teve início. Os dados experimentais foram analisados segundo os modelos de PPO, PSO e o modelo proposto por Chan e Chu (2003). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 16 e na Tabela 5.

Figura 16 - Ajustes cinéticos para os modelos de PPO, PSO, e modelo de Chan e Chu para degradação de 100 mL de RP5 à 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  em pH 6 por 0,05 g de MmOG por reação de foto-Fenton-*like*



Fonte: A autora (2021)

Tabela 5- Parâmetros cinéticos para fotodegradação do RP5 por reação de foto-Fenton-*like*

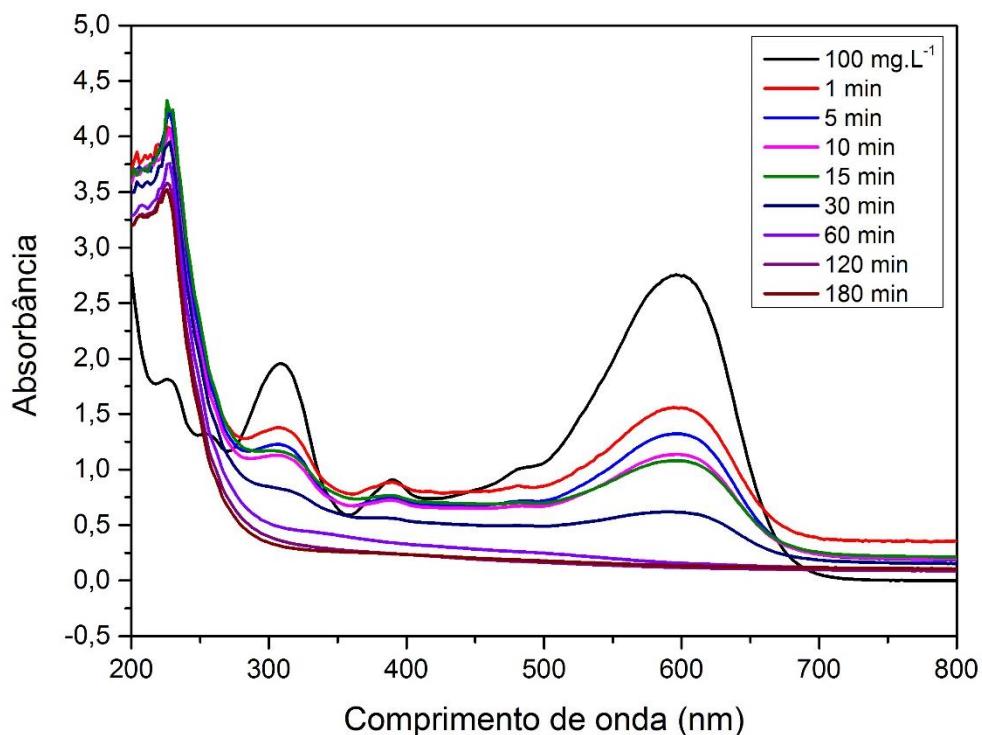
Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		Chan e Chu			
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,044	$\sigma$ 0,005	$k_2$ ( $\text{g. mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	0,0011	$\sigma$ 0,0002	$\rho$	16,39
$R^2$	0,96		$R^2$	0,95		$\sigma$	3,36
$\chi^2$	0,007		$\chi^2$	0,008		$\sigma$	0,07

Fonte: A autora (2021)

Analisando a Figura 16 percebe-se que a degradação total do contaminante se deu com 3 horas de reação. Além disso, analisando os dados da Tabela 5 percebe-se que os dados experimentais apresentaram bons ajustes aos modelos com elevado valor de coeficiente de regressão não linear ( $R^2 > 0,95$ ) e baixos valores de  $\chi^2$ . No entanto, o melhor resultado obtido foi para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Além do acompanhamento da degradação da cor, um espectro UV-Vis foi realizado para cada ponto experimental da cinética. Os resultados estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Espectro UV-Vis para cinética de degradação de 100 mL de RP5 à 100 mg.L<sup>-1</sup> em pH 6 por 0,05 g de MmOG por reação de foto-Fenton-*like*



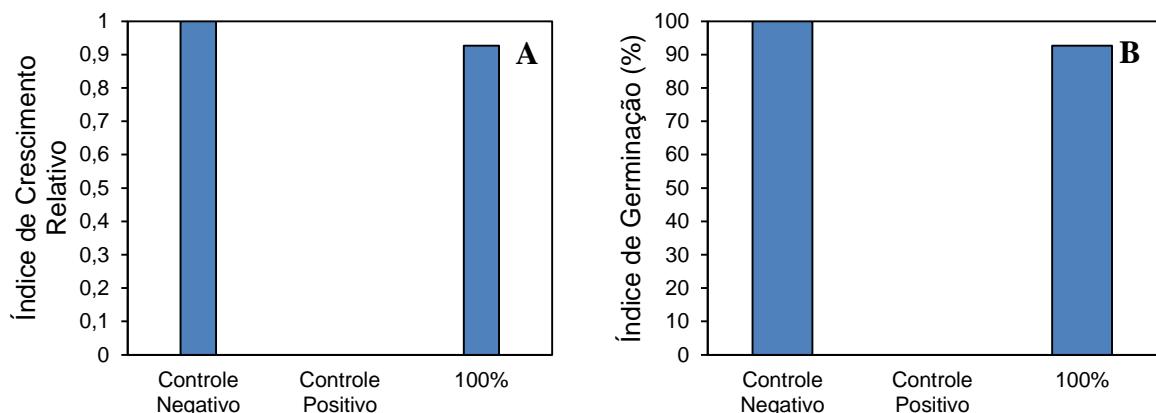
Fonte: A autora (2021)

Analisando os resultados da Figura 17 percebe-se a completa degradação do pico característico do RP5 em 595 nm. Além disso, é possível observar já no espectro de 1 min de tratamento, o aparecimento de um pico em ~250 nm possivelmente referente a presença de MmOG que não foi completamente arrastado pelo campo magnético externo. Segundo Loryuenyong *et al.* (2013), o OG apresenta o pico de absorção em ~230 nm referente as ligações  $\pi$ - $\pi$  do anel aromático.

#### 4.5 ENSAIOS DE FITOTOXICIDADE

A fitotoxicidade da solução de RP5 após tratamento via foto-Fenton-*like* foi testada para sementes de cebola (*Allium cepa L*). Se tratando de processos oxidativos avançados, testes de toxicidade são importantes visto que o processo pode gerar a formação de compostos intermediários que podem apresentar maior grau de toxicidade do que o composto precursor. Os resultados foram analisados segundo o índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) onde foi contabilizado a germinação apenas quando a raiz crescia pelo menos 2 mm (BALESTRI *et al.* 2019). A Figura 18 apresenta os resultados obtidos.

Figura 18 - Gráficos de avaliação de fitotoxicidade mostrando os valores de **A** ICR e **B** Índice de Germinação (%) para sementes de *Allium cepa L*. expostas a 4 mL de uma solução de RP5 após tratamento via foto-Fenton-*like*



Fonte: A autora (2021)

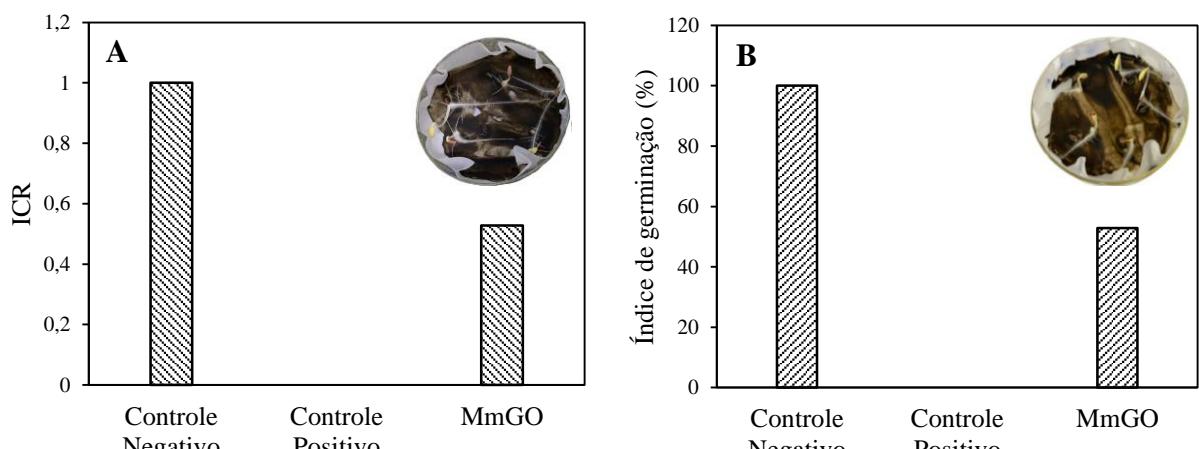
Os resultados da Figura 18 mostram o controle negativo, que representa o meio ideal para a germinação, onde foi observado a germinação de todas as sementes, bem como o controle positivo formado por uma solução de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  que causa a inibição da germinação das sementes. Neste caso, nenhum crescimento foi observado. Para a solução de RP5 tratada, foi observado uma diminuição do IG e do ICR em relação ao controle negativo. De acordo com Young *et al.* (2016), valores de ICR entre 0 e 0,8 caracterizam um inibição do crescimento da raiz enquanto valores maiores que 0,8 e menores que 1,2 implicam em efeitos de toxicidade não significativos. Assim, pode-se afirmar que as sementes de cebola não apresentaram inibição do crescimento das raízes ( $\text{ICR} = 0,93$ ). Quanto ao IG, segundo Tiquia e Tam (1998) valores inferiores a 80% são considerados inibitórios. As sementes de cebola

apresentaram IG de 92,64% mostrando não terem sofrido inibição quando expostas a solução de RP5 após tratamento.

Vários trabalhos foram publicados na literatura com resultados notáveis no que diz respeito à seletividade photocatalítica de uma ampla variedade de óxido de grafeno funcionalizado para poluentes orgânicos presentes em águas residuais têxteis (BOUAH *et al.* 2017; CHAI *et al.* 2017; GUO *et al.* 2017). No entanto, poucos deles discutem a influência negativa desses nanomateriais, ou mesmo dos efluentes tratados, na fauna e flora do meio ambiente. Como exemplo, pode-se citar o alto potencial tóxico e inibitório do OGm para o crescimento de bactérias e plantas (FRAGA *et al.* 2020; HU *et al.* 2010). A exposição de sementes de plantas a alíquotas de suspensão de OGm e MmOG é apenas uma das muitas análises para aferir o potencial tóxico de compostos que fornecem fortes indicadores do potencial inibitório dessas substâncias.

Nos ensaios de fitotoxicidade do MmOG, observou-se que todas as sementes de *Cucumis sativus L.* germinaram após sua exposição a uma solução de MmOG por 5 dias em incubação a 22°C, conforme representado na Figura 19. Com isso, foi possível calcular o índice de germinação (IG), um fator de germinação relativa da semente e alongamento relativo da raiz, e o índice de crescimento relativo (ICR). Os resultados são apresentados nas Figuras 19.B e 19.A, respectivamente.

Figura 19 - Gráficos de avaliação de fitotoxicidade mostrando os valores de **A** ICR e **B** IG (%) para MmOG. Experimentos realizados com sementes de *Cucumis sativus L.* após exposição à suspensão de MmOG 100%



Fonte: A autora (2021)

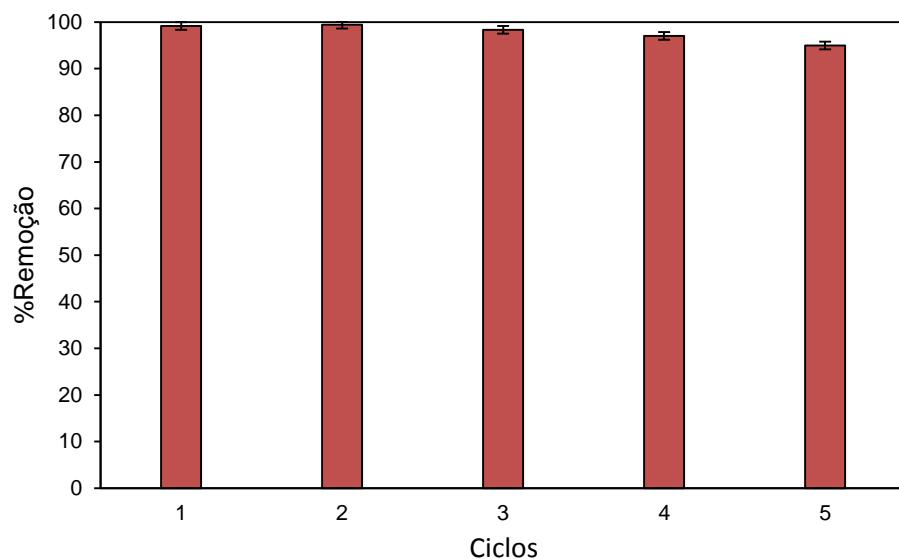
A análise de ambos os gráficos, ICR e IG (%), indicam que o MmOG é fitotóxico devido ao alto grau de inibição das sementes de *Cucumis sativus L.*. Segundo Young e

colaboradores, valores de ICR entre 0 e 0,8 significam que ocorreu uma inibição do alongamento da raiz (YOUNG *et al.* 2016). Além disso, o IG inferior a 80% confirma esta conclusão (TIQUIA; TAM, 1998).

#### 4.6 ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO MATERIAL

A capacidade de reutilização do material é essencial para torna-lo economicamente viável. O MmOG foi testado quanto a sua capacidade de reutilização durante 5 ciclos. Ao final de cada ciclo, o catalisador era separado pela ação de um campo magnético externo, lavado com água destilada e retomado ao sistema para o início de um novo ciclo. A Figura 20 e a Tabela C1 (Apêndice C) mostram os resultados obtidos.

Figura 20 - Reutilização do material durante 5 ciclos



Fonte: A autora (2021)

Analizando a Figura 20 percebe-se que o MmOG apresentou elevado percentual de remoção do RP5 após 5 ciclos (94,96%) mostrando excelente estabilidade catalítica. A diminuição do percentual de remoção pode ser atribuída ao fato da superfície do catalisador estar coberta por subprodutos formados no processo de fotodegradação (YANG *et al.* 2015). A Tabela 6 apresenta os resultados da análise elementar do material após os 5 ciclos de reutilização.

Tabela 6 – Resultados do EDS para o MmOG após 5 ciclos

	Peso elementar (%)	$\sigma$
Fe	51.7	1.6
O	27.1	1.1
C	20.5	1.0
Si	0.7	0.2

Fonte: A autora (2021)

Comparando os resultados apresentados na Tabela 6 com os da Tabela 3, percebe-se que o material possui uma alta estabilidade visto que, mesmo utilizado durante 5 ciclos de processo photocatalítico, nenhuma mudança significativa de peso elementar foi observada.

A funcionalização com o óxido de grafeno contribui para a boa capacidade regenerativa do catalisador. Gong (2016) comparou a reutilização do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /grafeno e da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  separadamente para a degradação de uma solução de azul de metileno à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Como resultado foi encontrado uma remoção de 64,6% para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /grafeno e de apenas 17,3% para a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Resultado semelhante foi encontrado por Arshad e colaboradores (2017) quando compararam a reutilização do nanocompósito grafeno/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na remoção do alaranjado de metila. Como resultado, viram que após cinco ciclos o nanocompósito ainda apresentava um alto percentual de remoção (>90%), enquanto que a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresentou baixo percentual de remoção (< 40%).

#### 4.7 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL

Amostras de águas residuais têxteis bruta (ARTB) e águas residuais têxteis coagulada (ARTC) foram coletadas da Lavanderia Nossa Senhora do Carmo, localizada na cidade de Caruaru, no estado de Pernambuco, Brasil. Os efluentes foram caracterizados de acordo com sua turbidez, pH, cor aparente e DQO. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

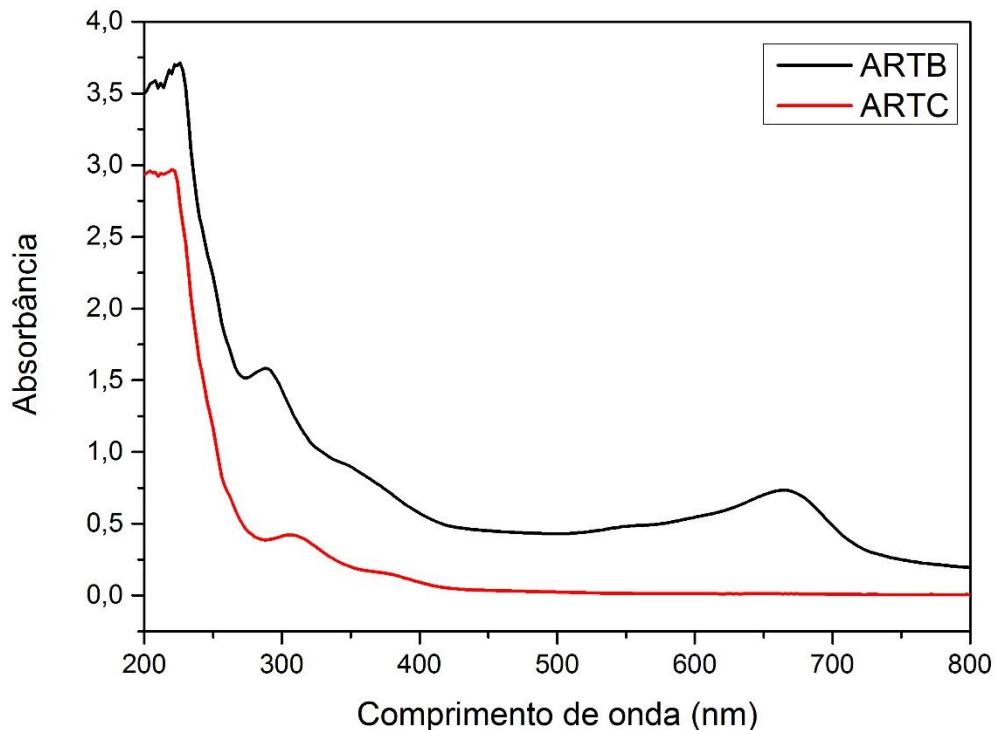
Tabela 7- Caracterização das amostras de efluentes têxtil

	ARTB	ARTC
<b>Turbidez (NTU)</b>	286,00	11,90
<b>pH</b>	8,08	10,98
<b>Cor Aparente (Hazen)</b>	440,00	107,00
<b>DQO (mg O<sub>2</sub>·L<sup>-1</sup>)</b>	898,12	329,23

Fonte: A autora (2021)

Além disso, os efluentes ainda foram analisados segundo absorbância em variados comprimentos de onda através de um espectro UV-Vis como mostra a Figura 21.

Figura 21 - Espectro UV-Vis para ARTB e ARTC



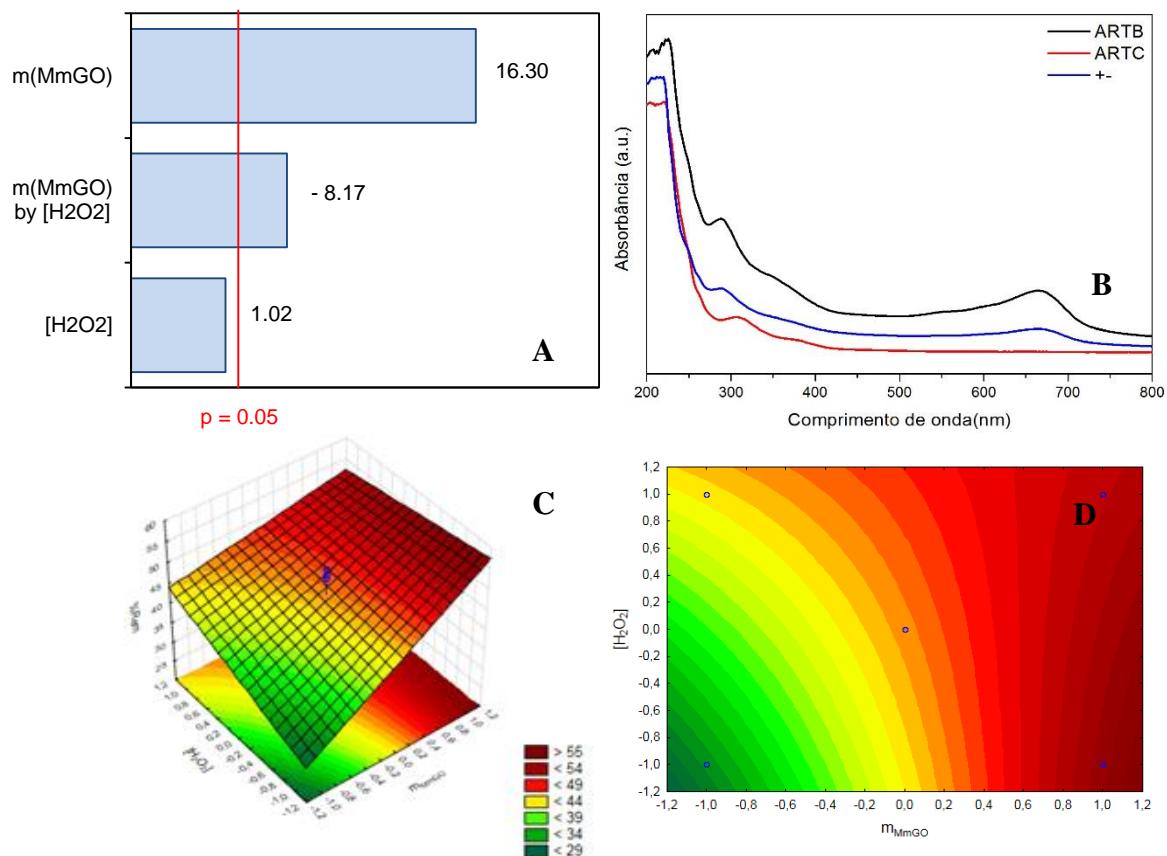
Fonte: A autora (2021)

Na Figura 21, o pico em ~650 nm presente no espectro da ARTB é responsável pela coloração azul observada nesse efluente. Por outro lado, a ARTC apresentava coloração amarela que, juntamente com o baixo valor de DQO encontrado (Tabela 7), é resultado do processo de coagulação onde parte da matéria orgânica foi removida.

#### 4.8 PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>2</sup>

A Tabela D1 disposta no Apêndice D, apresenta os resultados do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> que foram analisados no software *Statistica version 10* quanto a remoção de cor e turbidez da ARTB. A Figura 22 mostra os resultados obtidos quando analisados para a remoção de cor.

Figura 22 - **A** Gráfico de Pareto para remoção de cor da ARTB - variáveis: dosagem de MmOG ( $m_{(MmOG)}$ , em mg) e concentração  $H_2O_2$ ; **B** Espectros UV-Vis da ARTB, ARTC e ARTB após fotodegradação sob os melhores resultados do planejamento fatorial; **C** Superfície de resposta 3D:  $m_{(MmOG)}$  versus  $[H_2O_2]$  versus remoção de cor; **D** Superfície de resposta 2D:  $m_{(MmOG)}$  versus  $[H_2O_2]$ .



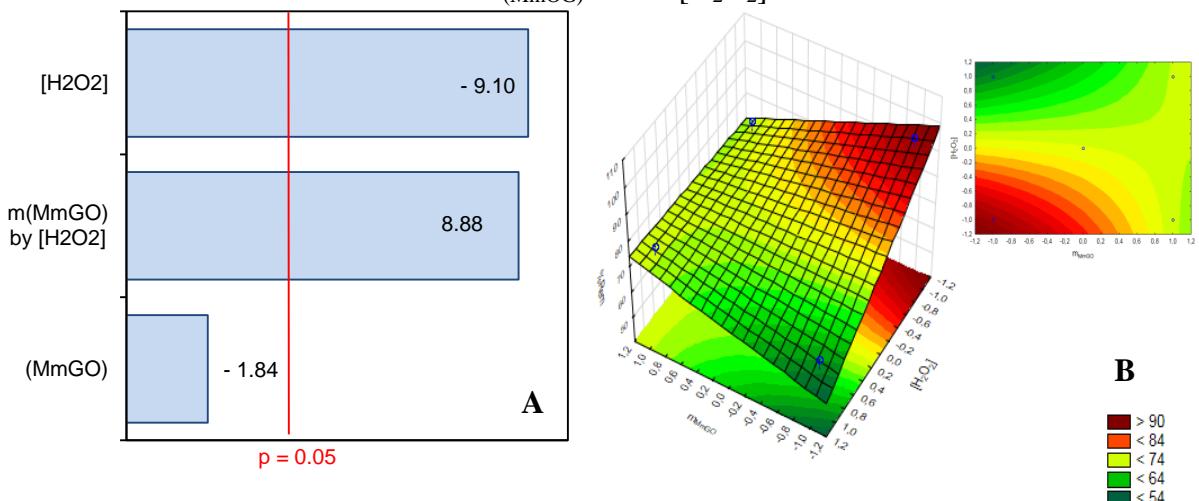
Fonte: A autora (2021)

O gráfico de Pareto (Figura 22.A) evidenciou que a massa do MmOG foi a variável com efeito estatístico mais significativo, com nível de confiança de 95%. Adicionalmente, é possível observar que a concentração de  $H_2O_2$ , de forma isolada, não interferiu na fotodegradação do efluente. De acordo com a Figura 22.A, a melhor condição para a remoção de cor é a de maior dosagem de MmOG e menor concentração de  $H_2O_2$ . Esse resultado é confirmado pelos gráficos de superfície de respostas apresentados nas Figuras 22.C e 22.D. A

maior quantidade de MmOG no meio reacional promove uma maior disponibilidade de sítios ativos que, consequentemente, favorecem a geração catalítica de radicais  $\cdot\text{OH}$  (Etapa II, Figura 26) e, em seguida, a clivagem de moléculas poluentes. O espectro UV-Vis (Figura 22.B) da ARTB após tratamento na condição m (MmOG) (+)/  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  (-) evidenciou uma diminuição da absorbância em comparação ao espectro da ARTB. No entanto, a Figura 22.B mostra que a ARTC apresentou menor absorbância quando comparada a ARTB após tratamento. Assim, esta análise indica que o tratamento foi eficaz para diminuir o teor de poluentes na ARTB, porém, não foi tão eficaz quanto o processo de coagulação.

A Figura 23 apresenta os resultados do planejamento fatorial  $2^2$  para a remoção de turbidez.

Figura 23 - **A** Gráfico de Pareto para remoção de turbidez da ARTC; **B** Superfície de resposta 3D:  $m_{(\text{MmOG})}$  versus  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  versus remoção de turbidez, com superfície de resposta 2D:  $m_{(\text{MmOG})}$  versus  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ .



Fonte: A autora (2021)

Para a remoção de turbidez, constatou-se através do gráfico de Pareto (Figura 23.A) que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi a variável estatisticamente mais significativa, com nível de confiança de 95%. Embora seja significativo, o efeito da concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na fotodegradação da ARTB foi negativo, fato justificado devido ao excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  levar à formação de radicais hidroperoxila ( $\cdot\text{OOH}$ ) (Figura 26 e Equação 13). Os radicais hidroperoxila tem potencial de oxidação 1,42 V que é abaixo do potencial do  $\cdot\text{OH}$ , portanto, menos reativo. Isto leva a diminuição da eficiência de degradação de poluentes orgânicos (JI *et al.* 2011). Além disso, foi possível verificar que a dosagem de MmOG não interferiu na queda da turbidez. No entanto, sua interação com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  teve uma

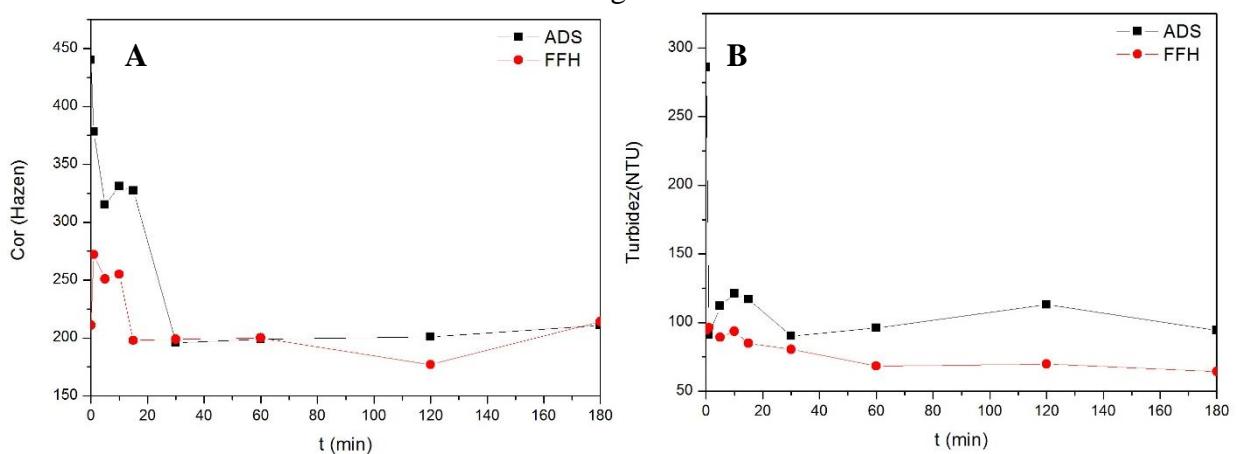
contribuição geral positiva. Esses resultados também estão representados nos gráficos de superfície de resposta (Figura 23.B).

Então, dos resultados encontrados no planejamento fatorial 2<sup>2</sup> foi escolhido trabalhar com os menores valores de dosagem de MmOG e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A escolha pela menor dosagem de MmOG foi feita de modo a deixar o processo mais econômico, utilizando menos quantidade de catalisador e estendendo a duração da reação e consequentemente aumentando a eficiência geral em termos de custo e mineralização de poluentes.

#### 4.9 CINÉTICA DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO

Devido à natureza dos materiais precursores do MmOG, faz-se necessário avaliar a influência do processo de adsorção no tratamento da ARTB. Os experimentos foram realizados seguindo os resultados encontrados no planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, porém, sem a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e radiação. Do mesmo modo, foi realizada a cinética de foto-Fenton heterogêneo acrescentando ao sistema o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a radiação UVC. As Tabelas E1 e E2, dispostas no Apêndice E, apresentam, respectivamente, os resultados encontrados para a ARTB durante a cinética de adsorção (ADS) e foto-Fenton heterogêneo (FFH). A Figura 24.A e 24.B apresentam, respectivamente, os resultados de remoção de cor e turbidez ao longo do tempo para esses dois processos.

Figura 24 - **A** Avaliação da mudança de cor durante cinética de adsorção e foto-Fenton heterogêneo; **B** Avaliação da remoção de turbidez durante cinética de adsorção e foto-Fenton heterogêneo.

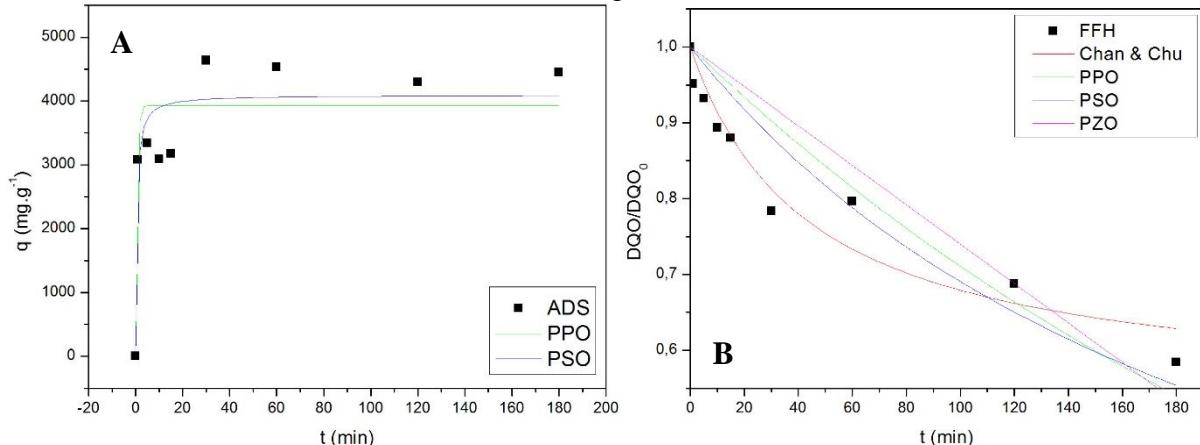


Fonte: A autora (2021)

Analisando a Figura 24.A percebe-se que a máxima remoção de cor para o processo de adsorção ocorre em 60 minutos, já para o processo de foto-Fento heterogêneo, foi observado a maior remoção de cor se deu em 120 minutos.

Com a análise da remoção de DQO ao longo do tempo durante o processo de adsorção (Figura 25.A) e fotodegradação (Figura 25.B), foi possível modelar os dados experimentais para os modelos de PPO, PSO, pseudo-zero ordem e o modelo proposto por Chan e Chu. Os resultados dos ajustes dos dados experimentais aos modelos, bem como os parâmetros estatísticos gerados estão apresentados na Tabela F1 apresentada no Apêndice F.

Figura 25 - Dados cinéticos e ajustes de modelos para **A** adsorção e **B** foto-Fenton heterogêneo.



Fonte: A autora (2021)

Apesar de ambos os modelos apresentarem um coeficiente de regressão não linear ( $R^2$ ) abaixo de 90% devido à alta flutuação dos dados, como pode ser observado pelos altos valores dos fatores qui-quadrado ( $\chi^2$ ), percebe-se pela Figura 25.A e pela Tabela E1 que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de PSO ( $R^2=0,84$ ). Assim, pode-se dizer que o transporte do soluto da fase líquida para a superfície do MmOG foi governada pela resistência à transferência de massa no filme líquido em vez da difusão intraporo. Isso era esperado para condições de partículas muito pequenas ( $MmOG < 65 \mu m$ ) e nanomateriais 2D que não apresentam morfologia porosa, como carbonos ativos e outros materiais carbonáceos (MINITHA *et al.* 2017; PRESSER *et al.* 2011). Compostos de maior peso molecular, com anéis aromáticos e cadeias cíclicas em suas estruturas, tais como corantes, conjugam-se com MmOG por meio de interações  $\pi-\pi$ . Após atingir a superfície do MmOG, os compostos presentes na ARTB interagem com os sítios ativos, potencializados por grupos oxigenados

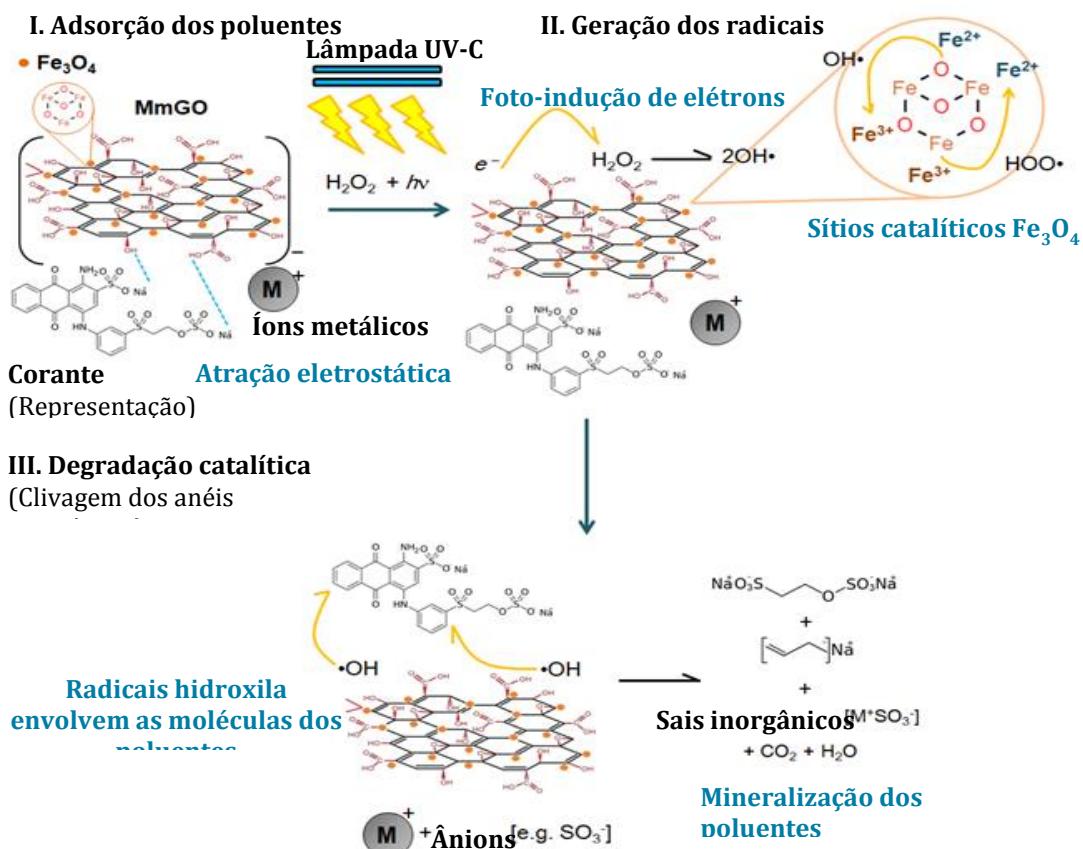
funcionais da superfície MmOG, por meio de atrações eletrostáticas e formação de ligações de hidrogênio. Esses mecanismos de adsorção previstos são responsáveis pela primeira etapa de todo o processo de FFH (Etapa I na Figura 26), de acordo com relatos encontrados na literatura (PERREAUET *et al.* 2015).

Para a cinética de fotodegradação (Figura 25.B) observa-se que os dados experimentais se ajustaram melhor para o modelo proposto por Chan e Chu ( $R^2 = 0,97$ ) com taxa de remoção inicial ( $1/\rho$ ) de  $0,01\text{ min}^{-1}$  e capacidade oxidativa máxima ( $1/\sigma$ ) de 0,46. Além disso, observa-se que a remoção final de DQO foi de 76,36% o que corresponde a 91,50% de remoção em relação ao valor de DQO inicial.

#### 4.10 MECANISMO PROPOSTO

O mecanismo de fotodegradação de poluentes orgânicos acontece em três etapas. Primeiramente, a molécula do poluente é adsorvida na superfície do MmOG. Em seguida,  $^{\bullet}\text{OH}$  são formados a partir do efeito fotoelétrico promovido pela irradiação UV e pela alta condutividade do MmOG. Finalmente,  $^{\bullet}\text{OH}$  promovem a clivagem dos anéis aromáticos e cadeias alifáticas do composto orgânico (Etapa III, Figura 26).

Figura 26 – Representação esquemática da reação de Fenton heterogêneo na fotodegradação catalítica de poluentes de águas residuais têxteis.



Fonte: A autora (2021)

O mecanismo de adsorção das moléculas de corantes (Etapa I, Figura 26) pelo MmOG é governada pela resistência do bulk à transferência de massa e, em menor intensidade, pela anisotropia e atividade intrínseca do material (CHIA; PUMERA, 2018). Isso é confirmado por avaliação de caracterização, uma vez que MmOG exibiu morfologia não porosa e tamanho médio de partícula pequeno ( $<64,2 \mu\text{m}$ ), de acordo com as análises de MEV (Figura 5) e DLS (Figura 6). Uma vez que a superfície do MmOG é alcançada, as interações moleculares (força de van der Waals e conjugação  $\pi-\pi$ ) são responsáveis por promover a fissão desses compostos, conforme mencionado na primeira etapa (MINITHA *et al.* 2017). Além disso, a adsorção pode ser forçada por interações eletrostáticas entre poluentes e frações funcionais na superfície de MmOG (hidroxila, epóxi e carboxila (Figura 7.A)). Nesse sentido, a fotodegradação dos poluentes da ARTB por MmOG está diretamente associada à grande área interfacial bidimensional entre moléculas poluentes orgânicas (principalmente corantes, surfactantes e outros íons orgânicos) e MmOG (BORUAH *et al.* 2017).

Com relação à doação de elétrons para a geração de radicais  $\cdot\text{OH}$  (Etapa II, Figura 26), o próprio grafeno é um condutor de baixa energia de *band gap*, no qual os elétrons exibem alta mobilidade em toda a sua estrutura  $\text{sp}^2$  (-104,0  $\Omega\text{.cm}^{-1}$ ) (CHIA; PUMERA 2018; ZHU *et al.* 2010). A formação de canais de elétrons pode reduzir significativamente a recombinação de elétrons fotoinduzidos e lacunas, resultando em um desempenho aprimorado na fotodegradação de compostos orgânicos (QIU *et al.* 2016; WANG *et al.* 2020; ZHANG *et al.* 2020). Além disso, a heterojunção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com a superfície do OGm torna o MmOG um portador de elétrons fotoexcitado (BORUAH *et al.* 2017) que contribui para aumentar sua condutividade de elétrons sob o efeito fotoelétrico e, consequentemente, aumentar a geração de radicais livres  $\cdot\text{OH}$ . Heteroátomos e grupos funcionais são responsáveis por afetar a distribuição de carga e os estados eletrônicos dos átomos de carbono adjacentes na superfície e dos átomos de carbono grafênico  $\text{sp}^2$  na rede (DENG *et al.* 2016). Isso implica que heteroátomos/ grupos funcionais (em MmOG, grupos oxigenados e ligantes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), juntamente com átomos de carbono adjacentes e  $\text{sp}^2$ , podem funcionar como sítios ativos do catalisador (PUTRI *et al.* 2015).

Finalmente, a fotodegradação dos poluentes têxteis presentes na ARTB também foi alcançada por reações tipo foto-Fenton na interface MmOG, na qual  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  desempenhou um papel significativo. Nos sítios catalíticos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Etapa II, Figura 26), ocorreu a transferência de elétrons entre as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , promovendo a geração de radicais  $\cdot\text{OH}$ . De acordo com relatos anteriores (ROSSATTO *et al.* 2020), em reações de FFH, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  são oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$ , gerando radicais  $\cdot\text{OH}$  (Equação 14). No entanto, a redução paralela de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$  ocorre em excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 15), gerando  $\cdot\text{OOH}$  (BORUAH *et al.* 2017; GONÇALVES *et al.* 2020). Na presença de  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  é recuperado e o ciclo é concluído.

#### 4.11 ANÁLISE DE CUSTO

Foi realizada a análise de custo, através do levantamento dos custos dos reagentes, para analisar a viabilidade econômica do MmOG. Os dados estão exibidos na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise de custo para a produção de OGm e MmOG

Reagente	Quantidade	Preço Unitário (R\$)	Preço/ Quantidade Usada
<b>OGm</b>			
Grafite (500 g) - <i>Synth</i> , 99% P.A.	1,0 g	112,48	0,22
Permanganato de Potássio (1000 g), NEON, Brasil.	3,0 g	72,85	0,21
Ácido Sulfúrico 99% P.A. (5000 mL) NEON, Brasil.	25 mL	185,95	0,93
Ácido Clorídrico P.A. (5000 mL) NEON, Brasil.	2,5 mL	98,95	0,05
Peróxido de Hidrogênio, 35% (1000 mL), NEON, Brasil.	35 mL	15,31	0,54
Agitação, Quimis Q621 600 W	6h		1,98
Banho Ultrasônico, 320W ( <i>Elma</i> , 30H).	4h		0,70
Total (para 300 mL OGm)			4,63
<b>MmOG</b>			
OGm	150 mL		2,32
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (500g)- DINAMICA, Brasil.	4,06 g	80,00	0,65
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (500g) -DINAMICA, Brasil	1,40 g	24,00	0,067
NH <sub>4</sub> OH (1000 mL)- QUÍMICA MODERNA	100 mL	18,77	1,88
Agitação, Quimis Q621 600W	6h		1,98
Total (para 300 mL de MmOG)			6,89
Total (para 1 kg de MmOG)			1913

Fonte: A autora (2021)

Como resultado, foi encontrado que a produção de 1 kg de MmOG custa em torno de R\$ 1913,00. Assim, percebe-se que o custo do processo heterogêneo de foto-Fenton aumenta consideravelmente quando comparado ao processo homogêneo. No entanto, a capacidade de reutilização do catalisador o torna economicamente viável.

## 5 CONCLUSÃO

As análises de caracterização do MmOG e de seus precursores mostraram que a síntese foi bem sucedida. Morfologicamente, percebe-se que a superfície do MmOG apresenta mais rugosidade quando comparada com a do OGm. Fato este justificado pela presença de partículas de  $Fe_3O_4$ . O FTIR do MmOG apresentou um pico em  $587,25\text{ cm}^{-1}$  referente a Fe-O e também presente no espectro da  $Fe_3O_4$ ; como também picos em  $1621,57\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao grupo carbonila (C=O) e as bandas em  $1067,64\text{ cm}^{-1}$  e  $1227,45\text{ cm}^{-1}$  atribuídos a vibração de alongamento C-O relacionado à presença de grupos alcóxi e epóxi que também foram observados no espectro do OGm. O difratograma do MmOG apresentou picos característicos dos dois materiais precursores enfatizando que o OGm foi impregnado com  $Fe_3O_4$ . No teste de magnetização foi possível ver que o material apresentou propriedades superparamagnéticas e que, por isto, poderia ser removido via campo magnético externo.

Os testes preliminares, realizados a fim de encontrar melhores condições de trabalho para a degradação do RP5, mostraram que os maiores percentuais de degradação eram encontrados quando combinava-se 0,05 g de MmOG e  $1695\text{ mg.L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ , com 99,41% de degradação; e para o sistema formado por 0,275 g de MmOG e  $300\text{ mg.L}^{-1}$  com 99,81%. Como a diferença dos dois resultados foi menos que 5%, foi escolhido trabalhar com a menor quantidade de MmOG a fim de diminuir os custos do processo. O estudo de pH do meio revelou bom percentual de degradação para todos os valores testados. Isso era esperado visto que a reação de Fenton heterogênea não sofre as restrições de pH da reação de Fenton homogênea, uma vez que os íons Fe estão ancorados na superfície do MmOG. Além disso, o maior percentual de remoção foi encontrado para o pH 6. Com isso, os estudos cinéticos foram realizados seguindo as melhores condições encontradas no estudo preliminar.

Para a cinética de adsorção, os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo de Elovich ( $R^2 = 0,99$ ,  $\chi^2=9,43$ ) indicando que a superfície do material é energeticamente heterogênea. Os dados experimentais para a cinética de fotodegradação foram ajustados segundo modelo de PPO, PSO e modelo proposto por Chan e Chu. O melhor ajuste, no entanto, se deu para o modelo de PPO. Testes de fitotoxicidade foram realizadas para a solução de RP5 após tratamento quando expostas a sementes de cebola (*Allium cepa L*). Os resultados mostraram que a solução não é tóxica para essa espécie. Para justificar a viabilidade econômica do MmOG foi realizado testes de reutilização do material onde foi encontrado um percentual de remoção de 94,96% após 5 ciclos mostrando que o material apresenta uma boa estabilidade catalítica. Além disso, a análise de EDS realizada para o

material após os ciclos, quando comparada com o material inicial, comprovou esta estabilidade mostrando que ambas as amostras apresentavam quase a mesma composição para o Fe.

O planejamento fatorial 2<sup>2</sup> realizado para amostras de águas residuais têxteis brutas, coletadas de uma lavanderia localizada na cidade de Caruaru indicou que a melhor condição para a remoção de cor era dado pela maior quantidade de MmOG e que a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não foi significativa para essa variável. Por isso, foi escolhido a menor dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para a turbidez, o melhor resultado encontrado foi a menor dosagem de MmOG e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A cinética de adsorção foi melhor ajustada para o modelo de PSO indicando um processo de quimissorção. Já para a cinética de fotodegradação o melhor ajuste se deu para os modelos de Chan e Chu ( $R^2$  de 0,97). Além disso, o processo obteve uma remoção final de DQO de 76,36%. A toxicidade do MmOG foi testada para sementes de pepino (*Cucumis sativus L.*) onde foi verificado a inibição da germinação das raízes uma vez que os resultados obtidos para ICR e IG foram menores que 0,8 e 80%, respectivamente. Esse resultado já era esperado uma vez que a síntese envolve a utilização de reagentes tóxicos como KMnO<sub>4</sub> e ácidos. No entanto, a facilidade de remoção do MmOG via campo magnético externo dificulta a perda de material para o meio ambiente evitando-se assim maiores problemas ambientais.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar a atividade fotocatalítica do material para outros corantes;
- Analisar a formação de intermediários;
- Testar a reutilização do material para 10 ciclos de processos fotocatalíticos;
- Realizar o teste de fitotoxicidade para a solução de corante inicial;
- Realizar testes de fitotoxicidade para outros tipos de sementes.

## REFERÊNCIAS

ABIT- Associação Brasileira de Indústria Têxtil. Disponível em <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em 20 de Abril de 2021.

AGIA- Australian Graphene Industry Association. **Ford uses graphene for car components**. Disponível em <<https://grapheneindustry.org.au/2019/01/ford-uses-graphene/>>. Acesso em 01 de Fevereiro de 2021.

ALLEN, M. J.; TUNG, V.C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Review**. v. 110, p. 132-145, 2010.

AMERI, S. K.; HO, R.; JANG, H.; TAO, L.; WANG, Y.; WANG, L.; SCHNYER, D. M.; AKINWANDE, D.; LU, N. Graphene electronic tattoo sensors. **ACS Nano**. v. 8, p. 7634-7641, 2017.

APRIGIO, M. Editorial: Polo de confecções do Agreste, um polo de oportunidades. Disponível em <[Editorial: Polo de confecções do Agreste, um polo de oportunidades \(uol.com.br\)](https://uol.com.br)>. Acesso em 12 de Julho de 2020.

ARAÚJO, C. M. B.; ASSIS, R. B.; BAPTISTELLA, A. M. S.; NASCIMENTO, G. F. O.; COSTA, G. R. B.; CARVALHO, M. N.; GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA, M. A. Systematic study of graphene oxide production using factorial design techniques and its application to the adsorptive removal of methylene blue dye in aqueous medium. **Materials Research Express**. v. 5, 2018.

ARAÚJO, C. M. B.; NASCIMENTO, G. F. O.; COSTA, G. R. B.; BAPTISTELLA, A. M. S.; FRAGA, T. J. M.; ASSIS FILHO, R. B.; GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA, M. A. Real textile wastewater treatment using nano graphene-based materials:Optimum pH, dosage and kinetics for colour and turbidity removal. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 98, p. 1429-1440, 2020.

ARAUJO, P.T.; TERRONES, M.; DRESSELHAUS, M.S. Defects and impurities in graphene-like materials. **Materials Today**, v. 15, p. 98-109, 2012.

ARSHAD, A.; IQBAL, J.; AHMAD, I. Graphene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: interplay between photo-Fenton type reaction, and carbon purity for the removal of methyl orange. **Ceramics International**, v. 44 n. 3, p. 2643-2648, 2018.

BABAEI, A. A.; KAKAVANDI, B; RAFIEE, M.; KALANTARHORMIZI, F.; PURKARAM, I.; AHMADI, E.; ESMAEILI, S. Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNP@C). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 56, p. 163-174, 2017.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.2, n.1, p. 557-572, 2013.

BALESTRI, E.; MENICAGLI, V.; LIGORINI, V.; FULIGNATI, S.; GALLETTI, A. M. R.; LARDICCI, C. Phytotoxicity assessment of conventional and biodegradable plastic bags using seed germination test. **Ecological Indicators**. v. 102, p. 569-580, 2019.

BAPTISTTELLA, A. M. S.; ARAÚJO, C. M. B.; DA SILVA, M. P.; NASCIMENTO, G. F. O.; COSTA, G. R. B.; NASCIMENTO, B. F. GHISLANDI, M. G.; MOTTA, M. A. Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -graphene oxide nanocomposite- synthesis and practical application for the heterogeneous photo-Fenton degradation of different dyes in water. **Separation Science and Technology**. p 1-14, 2020.

BELLANI, L.; MUCCIFORA, S.; BARBIERI, F.; TASSI, E.; CASTIGLIONE, M. R.; GIORGETTI, L. Genotoxicity of the food additive E171, titanium dioxide, in the plants *Lens culinaris* L. and *Allium cepa* L. **Mutation Research/ Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**. v. 849, 2020.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Advanced Oxidation Processes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 275, p. 121-135, 2014.

BORUAH, P.K.; SHARMA, B.; KARBHAL, I.; SHELKE, M.V.; DAS, M. R. Ammonia-modified graphene sheets decorated with magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for the photocatalytic and photo-Fenton degradation of phenolic compounds under sunlight irradiation. **Journal of Hazardous Materials**. v. 325, p. 90–100, 2017.

BUTHIYAPPAN, A.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. **Reviews in Chemical Engineering**. v. 32, n. 1, p. 1-47, 2016.

CAO, G.; LIN, H.; FRASER, S.; ZHENG, X.; ROSAL, B. R.; GAN, Z.; GAN, X.; JIA, B. Resilient graphene ultrathin flat lens in aerospace, chemical, and biological harsh environments. **Applied Materials & Interfaces**. v. 11, p. 20298-20303, 2019.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetic of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**. v. 51, p. 305-311, 2003.

CHIA, X.; PUMERA, M. Characteristics and performance of two dimensional materials for electrocatalysis. **Nature Catalysis** v. 1, p. 909–921, 2018.

CUI, L.; WANG, Y.; GAO, L.; HU, L.; YAN, L.; WEI, Q.; DU, B. EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Hg}(\text{II})$  and  $\text{Cu}(\text{II})$  in water treatment: Adsorption mechanism and separation property. **Chemical Engineering Journal**. v. 281, p. 1-10, 2015.

DANTAS, R. Pernambuco tem papel de destaque no setor têxtil. Disponível em <[Pernambuco tem papel de destaque no setor têxtil | Economia: Diario de Pernambuco](#)>. Acesso em 12 de Julho de 2020.

DARSHNA, C. P.; YOGESH, C. R. The Modified Fenton Process for the Treatment of Textile Wastewater. **Journal of Environmental Research and Development**. v.8, n. 4, p. 983-986, 2014.

DA SILA, M. P.; DE SOUZA, Z. S. B.; CAVALCANTI, J. V. F. L.; FRAGA, T. J. M.; MOTTA, M. A.; GHISLANDI, M. G. Adsorptive and photocatalytic activity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -functionalized multilayer graphene oxide in the treatment of industrial textile wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, 2020.

DILARRI, G.; DE ALMEIDA, É. J. R.; PECORA, H. B.; CORSO, C. R. Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen). **Water Air Soil Pollution**, v. 227, n. 8, 2016.

DUARTE, F.; MADEIRA, L. M. Fenton and photo-Fenton-like degradation of a textile dye by heterogeneous processes with Fe/ZSM-5 Zeolite. **Separation Science and Technology**. v. 45, p. 1512-1520, 2010.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**. v. 5, p. 38-51, 2013.

EL-ZAWAHRY, M. M.; ABDELGHAFFAR, F.; ABDELGHAFFAR, R. A.; HASSABO, A. G. Equilibrium and kinetic models on the adsorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using *Eichornia crassipes*/chitosan composite. **Carbohydrate Polymers**. v. 136, p. 507-515, 2016.

ELOVICH, S.Y., LARINOV, O.G. Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. **Izvestiya Akademii Nauk. SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk**. v. 2, p. 209–216, 1962.

ERSAN, G.; APUL, O. G.; PERREAU, F.; KARANFIL, T. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review. **Water Research**, v. 126, p. 385–398, 2017.

FENTON, H. J. H. Oxidation of Tartaric Acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**. v. 65, p. 899-910, 1894.

FERREIRA, E. S. B.; HULME, A. N.; MCNAD, H.; QUYE, A. The natural constituents of historical textile dyes. **Chemical Society Reviews**. v. 33, p. 329-336, 2004.

FRAGA, T.J.M.; CARVALHO, M.N.; GHISLANDI, M.G.; DA MOTTA SOBRINHO, M.A. One step forward: How can functionalization enhance the adsorptive properties of graphene towards metallic ions and dyes? **Environmental Research**, v. 184, n. 109362, 2020.

FRAGA, T. J. M.; DE LIMA, L. E. M.; DE SOUZA, Z. S. B.; CARVALHO, M. N.; FREIRE, E. M. P. L.; GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA, M. A. Amino- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -functionalized graphene oxide as a novel adsorbent of Methylene Blue: Kinetics, equilibrium, and recyclability aspects. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 26, p. 28593-28602, 2018.

FRAGA, T. J. M.; CARVALHO, M. N.; GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA, M. A. Functionalized graphene-based materials as innovative adsorbents of organic pollutants: A concise overview. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 36, p. 1-31, 2019.

FRAGA, T. J. M.; DA SILVA, L. F. F.; FERREIRA, L. E. M. L.; SILVA, M. P.; FRAGA, D. M. S. M.; ARAÚJO, C. M. B., CARVALHO, M. N.; CAVALCANTI, J. V. F. L.;

GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA, M. A. Amino- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -functionalized multi-layered graphene oxide as an ecofriendly and highly effective nanoscavenger of the reactive drimaren red. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 27, p.9718-9732, 2020.

FRAGA, T. J. M.; SOUZA, Z. S. B.; FRAGA, D. M. D. M.; CARVALHO, M. N.; FREIRE, E. M. P. L.; GHISLANDI, M. G.; MOTTA, M. A. 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, p. 283-301, 2020.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Natural Materials**. v. 6, n.3, p. 183-191, 2007.

GERBER, M. D.; LUCIA, T.; CORREA, L.; PEREIRA, J. E.; CORREA, E. K. Phytotoxicity of effluents from swine slaughterhouses using lettuce and cucumber seeds as bioindicators. **Science of the Total Environment**. v. 591, p. 86-90, 2017.

GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, Characterization and Treatment of textile effluents: A critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**. v. 5, n. 1, 2014.

GONG, XIAO-BAO. Degradation of dye wastewater by persulfate activated with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /graphene nanocomposite. **Journal of Water Reuse and Desalination**. v.6, p. 553-561, 2016.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corântes Têxteis. **Química Nova**. v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUO, X., WANG, J. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. **Journal of Molecular Liquids**. V. 288, 2019.

HASSAN, M. M.; CARR, C. M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**. v. 209, p. 201-219, 2018.

HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z. A.; BAIG, S. A. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and Purification Technology**. v. 154, p. 149-153, 2015.

HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent. **Water SA**. v. 22, p. 219–224, 1996.

HONG, C. H.; KIM, M. W.; ZHANG, W. L.; MOON, I. J.; CHOI, H. J. Fabrication of smart magnetite/reduced graphene oxide composite nanoparticles and their magnetic stimuli-response. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 481, p. 194-200, 2016.

HOU, X.; ZHANG, Y.; XU, G.; XU, C.; OU, P.; HAN, G. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles by a simple solvothermal method. **Material Science Pollution**. v. 28, p. 817–822, 2010.

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

HU, M.; MI, B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes. **Environmental Science & Technology**. v. 47, p. 3715-3723, 2013.

HUANLILV, H. Z.; CAO, T.; WANG, L. Q. Y.; ZHAO, G. Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 400, p. 81-89, 2015.

INOV-8. Graphene. Disponível em <<https://www.inov-8.com/row/graphene>>. Acesso em 01 de Fevereiro de 2021.

JEGATHEESAN, V.; PRAMANIK, B. K.; CHEN, J.; NAVARATNA, D.; CHANG, C.; SHU, L. Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 202-212, 2016.

JI, F.; LI, C.; ZHANG, J.; DENG, L. Efficient decolorization of dye pollutants with LiFe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. **Desalination**, v. 269, p. 284-290, 2011.

KASSAEE, M. Z.; MOTAMEDI, E.; MAJDI, M.; Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-grafene oxide/polystyrene: Fabrication and characterization of a promising nanocomposite. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 540-549, 2011.

KUMBASAR, E. P. A.; KÖRLÜ, A. E. The textile wastewater treatment. 1<sup>a</sup> Ed. IntechOpen, 2016

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**. v. 24, p. 1-39, 1898.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for water treatment. **Chemical Reviews**. v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LI, Q.; KONG, H.; LI, P.; SHAO, J.; HE, Y. Photo-Fenton degradation of amoxicillin via magnetic TiO<sub>2</sub>-graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite with a submerged magnetic separation membrane photocatalytic reactor (SMSMPR). **Journal of Hazard Materials**, v. 373, p. 437-446, 2019.

LI, X.; ZHI, L. Graphene hybridization for energy storage applications. **Chemical Society Reviews**. v. 47, p. 3189-3216, 2018.

LIU, G.; LI, L.; XU, D.; HUANG, X.; XU, X.; ZHENG, S.; ZHANG, Y.; LIN, H. Metal-organic framework preparation using magnetic graphene oxide-β-cyclodextrin for neonicotinoid pesticide adsorption and removal. **Carbohydrate Polymers**. v. 175, p. 584-591, 2017.

LIU, M.; CHEN, C.; HU, J.; WU, X.; WANG, X. Synthesis of Magnetite/Graphene Oxide Composite and Application for Cobalt (II) Removal. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 115, p. 25234-25240, 2011.

LORYUENYONG, V.; TOTEPVIMARN, K.; EIMBURANAPRAVAT, P.; BOONCHOMPOO, W.; BUASRI, A. Preparation and Characterization of Reduced Graphene

Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods. **Advances in Materials Science and Engineering**. 2013.

MAGDY, Y. H.; ALTAHER, H. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 6, p. 834-841, 2018.

MAHMOOD, T.; SADDIQUE, M. T.; NAEEM, A.; WESTERHOFF, P.; MUSTAFA, S.; ALUM, A. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.50, p. 10017-10023, 2011

MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.

MARQUES, B. S.; FRANTZ, T. S.; CADAVAL, T. R. A.; PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. Adsorption of a textile dye onto piaçava fibers: kinetic, equilibrium, thermodynamics, and application in simulated effluents. **Environmental science and pollution research**. v. 26, p. 285884-28592, 2019.

MASTERI-FARAHANI, M.; GHAREMANI, M. Surface functionalization of graphene oxide and graphene oxide-magnetite nanocomposite with molybdenum-bidentate Schiff base complex. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 130, p. 6-12, 2019.

MENDES, P. M.; BECKER, R.; CORRÊA, L. B.; BIANCHI, I.; DAI PRÁ, M. A.; LUCIA, T.; CORRÊA, E. K. Phytotoxicity as an indicator of stability of broiler production residues. **Journal of Environmental Management**. v. 167, p. 156-159, 2016.

MINITHA, C.R.; LALITHA, M.; JEYACHANDRAN, Y. L.; SENTHILKUMAR, L.; RAJENDRA KUMAR, R. T. Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and  $\pi - \pi$  interactions. **Materials Chemistry and Physics** v. 194, p. 243–252, 2017.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2<sup>a</sup> Ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NASCIMENTO, R. F.; ABDALA, E. F.; RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, A. G.; BARROS, A. L.; BARROS, F. C. F. **Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. 1<sup>a</sup> Ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018.

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

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

OTURAN, M. A.; AARON, J. Advanced oxidation processes in water/ wastewater treatment: Principles and applications. A review. **Environmental Science and Technology**. v. 44, p. 2577-2641, 2014.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. **Water Research**, v. 43, p. 339-344, 2009.

PAZDZIOR, K.; BILINSKA, L.; LEDAKOWICZ, S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**. v. 376, 2019.

PERA-TITUS, M.; GRACÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

PERREAULT, F.; FARIA, A. F.; ELIMELECH, M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 16, p. 5861-5896, 2015.

PERRY, R. H., GREEN, D. W., MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**, 7<sup>a</sup> Ed. Sec.: Adsorption and Ion Exchange – p. 1497–1562, Nova York: McGraw-Hill, 1999. 1709p.

PRESSER, V.; HEON, M.; GOGOTSI, Y. Carbide-derived carbons – from porous networks to nanotubes and graphene. **Advanced Functional Materials**, v. 21, p. 810–833, 2011.

QI, T.; HUANG, C.; YAN, S.; LI, X. J.; PAN, S.Y. Synthesis, characterization and adsorption properties of magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites. **Talanta**. v. 144, p. 1116–1124, 2015.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**. v. 10, p. 716-724, 2009.

RAGHU, M.S.; YOGESH KUMAR K.; PRASHANTH, M. K.; PRASANNA, B. P.; VINUTH, R.; PRADEEP KUMAR, C. B. Adsorption and antimicrobial studies of chemically bonded magnetic graphene oxide- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite for water purification. **Journal of Water Process Engineering**. v. 17, p. 22–31, 2017.

REAL GRAPHENE. Accelerates Battery Speed. Disponível em <[News – Real Graphene USA](#)>. Acesso em 01 de Fevereiro de 2021.

RITCHIE, A.G. Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. **Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**. v. 73, p. 1650–1653, 1977.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v.77, p. 247-255, 2001.

ROSSATTO, D. L.; NETTO, M. S.; JAHN, S. L.; MALLMANN, E. S.; DOTTO, G. L.; FOLETTI, E. L. Highly efficient adsorption performance of a novel magnetic

geopolymer/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite towards removal of aqueous acid green 16 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 8, 2020.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Jhon Wiley and Sons, 1984.

SANDIN, G.; PETERS, G. M. Environmental impact of textile reuse and recycling – A review. **Journal of Clearner Production**. v. 184, p. 353-365, 2018.

SREEJA, P. H.; SOSAMONY, K. J. A comparative study of homogeneous and heterogeneous photo-Fenton process for textile wastewater treatment. **Procedia Technology**. v. 24, p. 217-223, 2016.

STARLING, M. C. V. M.; CASTRO, L. A. S.; MARCELINO, R. B. P.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Optimized treatment conditions for textile wastewater reuse using photocatalytic processes under UV and visible light sources. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 24, p. 6222-6232, 2017.

TIQUIA, S. M.; TAM, N. F. Y. Elimination of phytotoxicity during co-composting of spent pig-manure sawdust litter and pig sludge. **Bioresource Technology**. v. 65, p. 43-49, 1998.

URBAS, K.; ALEKSANDRZAK, M.; JEDRZEJCZAK, M.; RAKOCZY, R.; CHEN, X.; MIJOWSKA, E. Chemical and magnetic functionalization of graphene oxide as a route to enhance its biocompatibility. **Nanoscale Research Letters**. v. 9, p. 1-12, 2014.

VIEIRA, Y.; SILVESTRI, S.; LEICHTWEIS, J.; JAHN, S. L.; DE MORAES FLORES, É. M.; DOTTO, G. L.; FOLETTA, E. L. New insights into the mechanism of heterogeneous activation of nano-magnetite by microwave irradiation for use as Fenton catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 8, 2020.

VIEIRA-SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 11, n.2, p.54-57, 2016.

WANJERI, V. W. O.; SHEPPARD, C. J.; PRINSLOO, A. R. E.; NGILA, J. C.; NDUNGU, P. G. Isotherm and kinetic investigations on the adsorption of organophosphorus pesticides on graphene oxide based silica coated magnetic nanoparticles functionalized with 2-phenylethylamine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 6, p. 1333-1346, 2018.

WANG, F.; YU, X.; GE, M.; WU, S.; GUAN, J.; TANG, J.; WU, X.; RITCHIE, R. O. Facile self-assembly synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/grafene oxide for enhanced photo-Fenton reaction. **Environmental Pollution**. v. 248, p. 229-237, 2019.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, 2020.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89 (2), p. 31–60, 1963.

XING, S.; ZHOU, Z.; MA, Z.; WU, Y. Characterization and reactivity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeMnO}_x$  core/shell nanoparticles for methylene blue discoloration with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 107, p. 386–392, 2011.

XU, J.; CAO, Z.; ZHANG, Y.; YUAN, Z.; LOU, Z. XU, X. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water. Preparation, application, and mechanism. **Chemosphere**. v. 195, p. 351-364, 2018.

YANG, B.; TIAN, Z.; ZHANG, L.; GUO, Y.; YAN, S. Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide. **Journal of Water Process Engineering**. v. 5, p. 101-111, 2015.

YAO, T.; JIA, W.; FENG, Y.; ZHANG, J.; LIAN, Y.; WU, J.; ZHANG, X. Preparation of reduced graphene oxide nanosheet/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ /nitrogen-doped carbon layer aerogel as photo-Fenton catalyst with enhanced degradation activity and reusability. **Journal of Hazardous Materials**. v.362, p. 62-71, 2019.

YOON, Y.; PARK, W. K.; HWANG, T.; YOON, D. H.; YANG, W. S.; KANG, J. Comparative evaluation of magnetite-graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As(III) and As(V) removal. **Journal of Hazardous Materials**. v. 304, p. 196-204, 2016.

YU, J. G.; YU, L. Y.; YANG, H.; LIU, Q.; CHEN, X. H.; JIANG, X. Y.; CHEN, X. Q.; JIAO, F. P. Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions. **Science of the Total Environmental**. v. 502, p. 70-79, 2015.

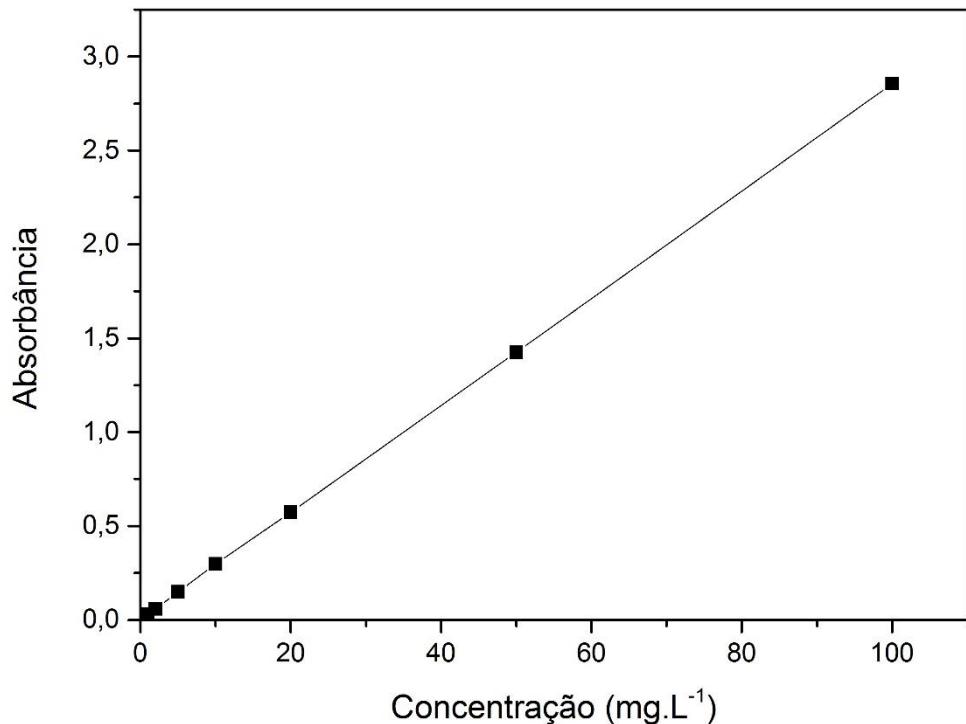
YU, L.; CHEN, J.; LIANG, Z.; XU, W.; CHEN, L.; YE, D. Degradation of phenol using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. **Separation and Purification Technology**. v. 171, p. 80-87, 2016.

ZAABA, N. I.; FOO, K. L.; HASHIM, U.; TAN, S. J.; LIU, W.-W.; VOON, C. H. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 469–477, 2017.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced Material**, v. 22, p. 3906–3924, 2010.

## APÊNDICE A - CURVA DE CALIBRAÇÃO

Figura A1 – Curva de calibração do RP5



Fonte: A autora (2021)

## APÊNDICE B - RESULTADOS OBTIDOS NOS TESTES PRELIMINARES

Tabela B1 - Resultados obtidos nos testes preliminares de avaliação da dosagem de massa e  $\text{H}_2\text{O}_2$

$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg/L)	$\text{m}_{\text{MmOG}}$ (g)	$\bar{C}_f$ (mg/L)	%Rem
300	0,05	3,003	96,9
	0,275	0,157	99,81
	0,5	1,046	98,91
997,5	0,05	3,531	96,48
	0,275	0,581	99,31
	0,5	1,466	98,01
1695	0,05	0,567	99,41
	0,275	1,522	98,16
	0,5	2,089	97,11

Fonte: A autora (2021)

Tabela B2 - Resultados obtidos nos testes preliminares de avaliação de pH da solução

pH	$\bar{C}_f$ (mg/L)	%Rem
3	1,939	98,14
5	3,332	96,81
6	1,092	98,95
9	2,59	97,52
11	5,355	94,87

Fonte: A autora (2021)

**APÊNDICE C - RESULTADOS OBTIDOS PARA TESTES DE REUTILIZAÇÃO DO  
MmOG**

Tabela C1 - Reutilização do MmOG para uma solução de  
RP5 à 100 mg.L<sup>-1</sup> em pH 6

<b>Ciclo</b>	<b>C<sub>0</sub></b>	<b>C<sub>A</sub></b>	<b>C<sub>B</sub></b>	<b>C<sub>MED</sub></b>	<b>%Rem</b>
1	100,768	0,714	1,036	0,875	99,13
2	100,184	0,507	0,619	0,563	99,44
3	100,471	2,051	1,333	1,692	98,32
4	99,389	2,761	3,132	2,9465	97,04
5	99,722	4,865	5,194	5,0295	94,96

Fonte: A autora (2021)

## APÊNDICE D - RESULTADOS OBTIDOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>2</sup>

Tabela D1 - Resultados obtidos no planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central

<b>m<sub>(MmOG)</sub></b> (mg)	<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	<b>Cor</b> (Hazen)	<b>Turbidez</b> (NTU)	<b>pH</b>	<b>Condutividade</b> (mS·cm <sup>-1</sup> )
+	+	228	68.3	8.41	-72
+	-	216	67.1	8.45	-67
-	+	265	107.0	8.50	-74
-	-	314	8.23	8.51	-76
		213	81.8	8.45	-63
0	0	222	92.4	8.51	-73
		219	89.6	8.53	-75

Fonte: A autora (2021)

**APÊNDICE E- RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DA ARTB DURANTE ESTUDOS CINÉTICOS**

Tabela E1 - Resultados durante a cinética de adsorção

t (min)	Cor (Hazen)	Turbidez (NTU)	Conduvidade		DQO (mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup> )
			pH	(mS·cm <sup>-1</sup> )	
1	378	90.9	6.49	-53	528.51
5	315	112.0	6.35	-41	527,81
10	331	121.0	6.88	-46	517.45
15	327	117.0	6.88	-31	497,34
30	196	90.2	6.89	-31	382.57
60	199	96.1	6.86	-39	363.57
120	201	113.0	6.86	-36	353,99
180	211	94.4	6.88	-45	341.66

Fonte: A autora (2021)

Tabela E2 - Resultados da cinética de fotodegradação via processo de foto-Fenton heterogêneo

t (min)	Cor (Hazen)	Turbidez (NTU)	Conduvidade		DQO (mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup> )
			pH	(mS·cm <sup>-1</sup> )	
1	272	96.3	6.88	-46	345.95
5	251	89.3	6.86	-36	338.99
10	255	93.7	6.88	-47	324.89
15	198	85.0	8.45	-63	319,89
30	199	80.5	8.41	-71	284.95
60	256	68.4	6.86	-38	289,56
120	177	69.8	8.41	-70	250.06
180	214	64.3	8.45	-63	212.36

**APÊNDICE F – RESULTADOS DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO**

Tabela F1 - Resultados dos parâmetros para cinética de adsorção e fotodegradação

<b>Modelos</b>	<b>Parâmetros</b>			
	<b>Parâmetros do modelo</b>		<b>estatísticos</b>	
<b>cinéticos</b>				
<b>ADS</b>				
<b>ADS-PPO</b>	$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_{FO}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\chi^2$
	3932.60	1.52	0.80	415344.07
<b>ADS-PSO</b>	$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_{SO}$ (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\chi^2$
	4094.94	$5.00 \cdot 10^{-4}$	0.84	333923.80
<b>HPF</b>				
<b>PZO</b>	$k_0$ (mg·L <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )		$R^2$	$\chi^2$
	$9.50 \cdot 10^{-1}$		0.71	0.0053
<b>PPO</b>	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )		$R^2$	$\chi^2$
	$3.40 \cdot 10^{-3}$		0.78	0.0039
<b>PSO</b>	$k_2$ (L·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )		$R^2$	$\chi^2$
	$1.20 \cdot 10^{-5}$		0.84	0.0029
<b>Chan &amp; Chu</b>	$\rho$ (min)	$\Sigma$	$R^2$	$\chi^2$
	95.32	2.16	0.97	0.0014

Fonte: A autora (2021)