



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

ROMERO BARBOSA DE ASSIS FILHO

**TRATAMENTO DE CORANTE E EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO
MATERIAIS A BASE DE GRAFENO SINTETIZADOS
ELETROQUIMICAMENTE**

Recife

2019

ROMERO BARBOSA DE ASSIS FILHO

**TRATAMENTO DE CORANTE E EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO
MATERIAIS A BASE DE GRAFENO SINTETIZADOS
ELETROQUIMICAMENTE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em engenharia química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

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

Recife

2019

Catálogo na fonte

Bibliotecária: Rosineide Mesquita Cionçalves Luz / CRB4-13 b1 (BCTG)

Afi48t

Assis Filho, Romero Barbosa de.

Tratamento de corante e efluente têxtil utilizando materiais a base de grafeno sintetizados eletroquimicamente / Romero Barbosa de Assis Filho. - Recife. 2019.

111t., il., figs., tabs., simbs., abrs. e sigls.

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

Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Efluente têxtil. 4. Esfoliação eletroquímica. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da (Orientador). II. Título.

660.2 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG/2020 - S6

ROMERO BARBOSA DE ASSIS FILHO

**TRATAMENTO DE CORANTE E EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO
MATERIAIS A BASE DE GRAFENO SINTETIZADOS
ELETROQUIMICAMENTE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em engenharia química.

Aprovada em: 12/02/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Maurício A. da Motta Sobrinho
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Daniella Carla Napoleão
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastis de Almeida
Universidade Federal de Pernambuco

Dr^a. Marilda Nascimento Carvalho
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Guilherme Luiz Dotto
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha esposa Kelly que sempre me apoiou nos momentos de dificuldades.

Agradeço toda ajuda dos colegas do GPTA, em especial Caroline e Ana Maria, sem o apoio de vocês seria impossível.

Agradeço aos meus alunos de iniciação científica, em especial a Elder, Arthur, Bleila e Rafaela que trabalharam incansavelmente e da melhor forma possível.

Agradeço ao IFPE por disponibilizar o espaço necessário para realização dos trabalhos.

RESUMO

A pesquisa empreendida consistiu em produzir um material adsorvente a base de grafeno, eficiente na remoção de corante catiônico e efluente real de indústria têxtil, através de fácil e rápida esfoliação eletroquímica, usando como composto intercalante um sal orgânico biodegradável. Além disso, investigou o tratamento do efluente real por processo de oxidação eletroquímica avançada com produção de adsorvente *in situ*. Para síntese do material, foi desenvolvido um reator eletrolítico usando barras de grafite como eletrodo, em um sistema de corrente contínua com inversão de polaridade e assistido por banho ultrassônico. Os efeitos do tempo de sonicação e concentração do eletrólito foram avaliados na eficiência adsorptiva do sólido produzido. O material foi caracterizado por espectroscopia Raman, difração de raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de Ultravioleta e ponto de carga zero. Ensaios adsorptivos verificaram a capacidade de adsorção do material a base de grafeno sobre soluções aquosas do corante azul de metileno. Os efeitos de pH inicial das soluções, comportamento cinético, isotérmico e termodinâmico da adsorção foram elucidados. Um estudo de reciclo do adsorvente foi demonstrado, assim como uma projeção de custos de produção em escala laboratorial. Para verificar a aplicabilidade prática do material adsorvente, o mesmo foi usado no tratamento de efluente têxtil industrial onde os parâmetros de qualidade, tais como: demanda química de oxigênio, turbidez e cor foram monitoradas durante o tratamento. O material produzido demonstrou ser um adsorvente competitivo para adsorção de compostos catiônicos. A caracterização indicou a presença de um material misto contendo grafite, grafite expandido e material esfoliado a base de grafeno com evidências de oxidação. Sua aplicação nos estudos adsorptivos demonstraram que o material adsorve rapidamente o corante, alcançando o equilíbrio em aproximadamente 10 minutos de contato. A remoção do corante foi superior a 97% em pH 11. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou-se de forma mais adequada aos dados. O valor experimental da capacidade de adsorção máxima foi de 500 mg/g a 30°C. A natureza exotérmica, espontânea e a adsorção física foi verificada. O modelo de multicamadas de Freundlich se ajustou melhor aos dados e confirmaram a favorabilidade do processo adsorptivo. O material foi capaz de reciclar 4 vezes sem perda da sua capacidade adsorptiva a um custo de produção estimado em US\$ 130/kg de adsorvente produzido. Quando usado no tratamento do efluente têxtil, foi capaz remover mais de 90% da cor do mesmo. Além disso, a abordagem de remediação do efluente por oxidação eletroquímica, usando barras de grafite, produziu um adsorvente *in situ*, através da esfoliação dos eletrodos. Testes de iniciais mostraram que este material apresentou boa capacidade de adsorção sobre o corante azul de metileno. Dessa forma, o presente estudo inova em apresentar uma rota alternativa para produção de adsorventes à base de grafeno, viável, ambientalmente amigável e com potencial para o tratamento de efluente têxtil industrial.

Palavras-chave: Adsorção. Efluente têxtil. Esfoliação eletroquímica.

ABSTRACT

The research carried out consisted of producing an adsorbent material based on graphene, efficient in the removal of cationic dye and actual effluent from the textile industry, through an easy and rapid electrochemical exfoliation using a biodegradable organic salt as the intercalating compound. In addition, it investigated the treatment of the actual effluent by advanced electrochemical oxidation process with adsorbent production in situ. For synthesis of the material, an electrolytic reactor was developed using graphite bars as an electrode in a DC current system with polarity inversion and assisted by ultrasonic bath. The effects of the sonication time and electrolyte concentration were evaluated in the adsorption efficiency of the solid produced. The material was characterized by Raman spectroscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Ultraviolet spectroscopy and zero charge point. Adsorption tests verified the adsorption capacity of the graphene based material on aqueous solutions of the methylene blue dye. The initial pH effects of the solutions, kinetic, isothermal and thermodynamic behavior of the adsorption were elucidated. A study of adsorbent recycle was demonstrated, as well as a projection of production costs in laboratory scale. To verify the practical applicability of the adsorbent material, it was used in the treatment of industrial textile effluent where the quality parameters, such as chemical oxygen demand, turbidity and color were monitored during the treatment. The material produced has been shown to be a competitive adsorbent for adsorption of cationic compounds. The characterization indicated the presence of a mixed material containing graphite, expanded graphite and exfoliated material based on graphene with evidence of oxidation. Its application in the adsorptive studies showed that the material adsorbed rapidly the dye, reaching the balance in approximately 10 minutes of contact. The dye removal was higher than 97% at pH 11. The kinetic pseudo-second order model fit more adequately to the data. The experimental value of the maximum adsorption capacity was 500 mg/g at 30 °C. The exothermic, spontaneous nature and the physical adsorption was verified. The Freundlich multilayer model was better fitted to the data and confirmed the favorable adsorption process. The material was able to recycle 4 times without losing its adsorptive capacity at an estimated cost of production of US\$ 130 / kg of adsorbent produced. When used in the treatment of textile effluent, it was able to remove more than 90% of the color of the same. In addition, the electrochemical oxidation effluent remediation approach, using graphite bars, produced an adsorbent in situ, through exfoliation of the electrodes. Initial tests showed that this material had good adsorption capacity on the methylene blue dye. In this way, the present study innovates in presenting an alternative route for the production of adsorbents based on graphene, viable, environmentally friendly and with potential for the treatment of industrial textile effluent.

Keywords: Adsorption. Textile effluent. Electrochemical exfoliation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Aplicações industriais dos MBG	19
Figura 2 –	Estrutura dos materiais a base de grafeno.....	20
Figura 3–	Estrutura do óxido de grafeno.....	23
Figura 4–	Formação de MBG por esfoliação química.....	24
Figura 5–	Configuração comum para esfoliação eletroquímica do grafite....	25
Figura 6–	Mecanismos de esfoliação catódica e anódica.....	26
Figura 7 –	Esfoliação e oxidação eletroquímica com barras de grafite e (A) formação de OG em suspensão.....	28
Figura 8–	Estrutura do íon Ferrato (VI).....	31
Figura 9–	Mecanismo de OE via ânodos ativos (a, b, c, d) e não ativos (a, e, g, f).....	46
Figura 10–	Fluxograma geral da metodologia.....	48
Figura 11–	Diagrama esquemático de montagem experimental.....	49
Figura 12–	Esquema geral para produção de MBG via esfoliação eletroquímica.....	50
Figura 13–	Síntese eletroquímica do íon ferrato (VI) em solução alcalina....	51
Figura 14 –	Estudo para síntese de MBG via íons citrato e (Estudo 1) e íons ferrato (Estudo 2).....	53
Figura 15–	Esquema experimental para avaliar a influência do pH sobre a remoção de AM.....	56
Figura 16–	Esquema experimental para avaliar a influência da temperatura sobre a remoção de AM.....	57
Figura 17–	Esquema experimental para avaliar a influência do tempo a sobre a remoção de AM.....	58
Figura 18–	Resumo esquemático dos ensaios isotérmicos sobre AM.....	59
Figura 19–	Esquema experimental para avaliar a viabilidade de reuso do MBG.....	61
Figura 20–	Esquema de OE para tratamento do efluente têxtil e formação de material esfoliado.....	64
Figura 21–	Espectro Raman do grafite e MBG produzido eletroquimicamente via citrato.....	67
Figura 22–	pH-PCZ para a amostra de MBG.....	68
Figura 23–	Espectro UV-vis do MBG sintetizado eletroquimicamente. A-suspensão de MBG sintetizado eletroquimicamente via citrato...	69
Figura 24–	Difratogramas de raios X do grafite e MBG sintetizado via	70

	citrato.....	
Figura 25–	Espectro de FT-IR do MBG sintetizado.....	71
Figura 26–	Eficiência de remoção de AM em função do pH inicial ($Ca_0 = 100$ mg.L ⁻¹ ; MBG = 400 µL; volume da solução = 25 mL; T = 25° ± 1 °C).....	72
Figura 27–	Eficiência de remoção de AM em função da temperatura. ($Ca_0 = 100$ mg.L ⁻¹ ; MBG = 400 µL; volume da solução = 25 mL; pH 11).....	73
Figura 28–	Eficiência de remoção de AM em função do tempo ($Ca_0 = 100$ mg.L ⁻¹ ; MBG = 400 µL; volume da solução = 25 mL; pH 11; T = 25 ± °C).....	74
Figura 29–	Parâmetros estimados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e pseudo-n ordem.....	75
Figura 30–	Parâmetros estimados pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir e Freundlich.....	76
Figura 31–	Representação da interação π - π predominante na interação do grafite-AM e a interação eletrostática predominante entre OG-AM.....	78
Figura 32–	Gráfico de Van't Hoff e parâmetros termodinâmicos para adsorção de AM sobre MBG eletroquímico.....	79
Figura 33–	Ciclos de adsorção/dessorção do MBG sintetizado eletroquimicamente sobre AM.....	80
Figura 34–	Resultados da análise de custo para produção de OG via método de Hummers modificado e síntese via esfoliação eletroquímica.....	81
Figura 35–	Redução de DQO, turbidez e cor do efluente têxtil real em função do tempo de tratamento e demais parâmetros pós-tratamento adsorativo.....	83
Figura 36–	Remoção de DQO, turbidez e cor do efluente real em função do tempo e demais parâmetros pós-tratamento por EO. A) efluente bruto; B) efluente pós-tratamento por OE.....	85
Figura 37–	Formação de material gráfitico esfoliado resultante do processo OE do efluente têxtil. A) Suspensão logo após o fim da oxidação; B) suspensão após 48 h de repouso.....	87
Figura 38–	a) Espectro UV-Vis. b) espectro FT-IR das amostras esfoliadas na OE.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Esfoliação anódica com diversos sais inorgânicos usados como eletrólito (0,1M e 10V).....	29
Tabela 2 –	Síntese eletroquímica do íon ferrato (VI) em solução alcalina.....	51
Tabela 3 –	Matriz do estudo planejado.....	52
Tabela 4 –	Dados utilizados como referência para análise de custo do método de Hummers modificado e síntese eletroquímica para produção de MBG.....	62
Tabela 5 –	Resultados do estudo planejado com citrato e ferrato (VI).....	65
Tabela 6 –	Valores da razão ID/IG para MBG sintetizado eletroquimicamente.....	67
Tabela 7 –	Comparação das principais conclusões com trabalhos anteriores que aplicaram materiais carbonosos para remover AM.....	77
Tabela 8 –	Caracterização do efluente têxtil.....	82
Tabela 9 –	Ensaio adsorptivo do sólido esfoliado sobre AM. Volume de solução = 25 mL; dosagem do sólido = 10 mg; agitação = 300 rpm; tempo de contato = 300 min.; AM = 100 mg.L ⁻¹ ; pH = 11...	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confeção
AM	Azul de metileno
ATR	Reflexão total atenuada
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de Raios X
FLG	Grafeno de poucas camadas
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier
I_D/I_G	Relação entre a banda D e banda G do espectro Raman
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
GIQ	Grafite intercalado quimicamente
GPAO	Grafite pirolítico altamente orientado
LI	Líquido iônico
OE	Oxidação eletroquímica
OG	Óxido de grafeno
OG-AM	Óxido de grafeno – azul de metileno
OGR	Óxido de grafite
OG _r	Óxido de grafeno reduzido
MBG	Material a base de grafeno
pH-PCZ	pH no Ponto de carga zero
PEOA	Processo eletroquímico de oxidação avançada
PTFE	Politetrafluoretileno
pH	Potencial hidrogeniônico
UV-Vis	Ultravioleta-visível

1LG	Grafeno monocamada
2LG	Grafeno bicamada
2D	Bidimensional

LISTA DE SÍMBOLOS

Π	Orbital	-
b	Índice de heterogeneidade	-
C	Constante relacionada a resistência à difusão intrapartícula.	mg.g ⁻¹
C_o	Concentração inicial de adsorvato	mg.L ⁻¹
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio	mg.L ⁻¹
E	Eficiência de remoção	%
ΔG^o	Variação de energia livre de Gibbs	kJ.mol ⁻¹
ΔH^o	Variação da entalpia de adsorção	kJ.mol ⁻¹
ΔS^o	Variação da Entropia de adsorção	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
K_F	Constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich	L. mg ⁻¹
K_L	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir	L.mg ⁻¹
K_{LF}	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir	L.mg ⁻¹
H	Velocidade de adsorção inicial do modelo pseudo-segunda ordem	mg.g ¹ min ⁻¹
K_a	Constante de equilíbrio termodinâmico	L. g ⁻¹
k_1	Constante da taxa de adsorção do modelo <i>pseudo-primeira ordem</i>	min ⁻¹
k_2	Constante da taxa de adsorção do modelo de <i>pseudo-segunda ordem</i>	g.(mg.min) ⁻¹
M	Massa de adsorvente	g
n	Parâmetro de heterogeneidade	-
q	Capacidade de adsorção	mg.g ⁻¹
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	mg.g ⁻¹
$q_{máx}$	Capacidade de adsorção de saturação na monocamada (capacidade adsortiva máxima)	mg.g ⁻¹
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t	mg.g ⁻¹
R^2	Coefficiente de regressão	-
R_L	Fator de separação da Isoterma de Langmuir	-
T	Temperatura de adsorção	K
t	Tempo	min.
χ^2	Qui-quadrado	-
S^2	Variância	-

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1	GRAFENO E MBG.....	18
2.1.1	Terminologia ISO/TS 80004-13:2017.....	19
2.2	SÍNTESE DE MBG.....	21
2.2.1	Produção de MBG via método de Hummers.....	21
2.2.2	Produção de MBG por esfoliação eletroquímica.....	24
2.2.2.1	<i>Configuração experimental e mecanismos de esfoliação eletroquímica.....</i>	<i>25</i>
2.2.2.2	<i>Produção de MBG via esfoliação eletroquímica através de sais orgânicos.....</i>	<i>30</i>
2.2.2.3	<i>Produção de MBG via esfoliação eletroquímica através do íon Ferrato (VI).....</i>	<i>31</i>
2.3	CARACTERIZAÇÃO DE MBG.....	32
2.3.1	Métodos Espectroscópicos.....	32
2.3.1.1	<i>Espectroscopia Raman.....</i>	<i>32</i>
2.3.1.2	<i>Espectroscopia de absorção UV-Vis.....</i>	<i>33</i>
2.3.1.3	<i>Espectroscopia FT-IR.....</i>	<i>33</i>
2.3.1.4	<i>Espectroscopia de difração de Raios-X (DRX).....</i>	<i>34</i>
2.3.2	Métodos Térmicos.....	34
2.4	PROCESSO ADSORTIVO.....	35
2.4.1	Isotermas de adsorção.....	35
2.4.1.1	<i>Isoterma de Freundlich.....</i>	<i>35</i>
2.4.1.2	<i>Isoterma de Langmuir.....</i>	<i>36</i>
2.4.1.3	<i>Isoterma de Langmuir- Freundlich.....</i>	<i>37</i>
2.4.2	Termodinâmica de Adsorção.....	37
2.4.3	Cinética de Adsorção.....	38
2.4.3.1	<i>Modelo de Pseudo-primeira Ordem.....</i>	<i>40</i>
2.4.3.2	<i>Modelo de Pseudo-segunda Ordem</i>	<i>41</i>
2.5	ADSORÇÃO SOBRE MBG.....	42
2.5.1	Adsorção de corantes catiônicos sobre MBG.....	42
2.5.2	Tratamento de efluente têxtil por adsorção usando MBG.....	44
2.6	PEOAs PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	45
2.6.1	Oxidação Eletroquímica (OE).....	45
2.6.1.1	<i>Eletrodos grafiticos para oxidação anódica de corantes têxteis.....</i>	<i>46</i>
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1	SÍNTESE DE MBG POR ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	48
3.1.1	<i>Estudo dos fatores que influenciam a esfoliação Eletroquímica....</i>	<i>50</i>

3.2	CARACTERIZAÇÃO DO MBG.....	53
3.1.1	Estudo dos fatores que influenciam a esfoliação Eletroquímica.....	55
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO MBG.....	54
3.3	ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	55
3.3.1	Ensaio adsorptivos.....	55
3.3.2	Influência do pH inicial sobre o processo adsorptivo.....	56
3.3.3	Influência da temperatura sobre o processo adsorptivo.....	56
3.3.4	Cinética de Adsorção.....	57
3.3.5	Isotermas de Adsorção.....	59
3.3.6	Termodinâmica de adsorção.....	60
3.3.7	Estudo de reciclo do MBG.....	60
3.3.8	Custo de produção do MBG	61
3.4	TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL.....	62
3.4.1	Tratamento de efluente têxtil por MBG.....	63
3.4.2	Oxidação eletroquímica de efluente têxtil e formação de material esfoliado <i>in situ</i>	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1	ESTUDO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ESFOLIAÇÃO.....	65
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	66
4.3	ESTUDO ADSORTIVO.....	72
4.3.1	Influência do pH sobre o processo de adsorção.....	72
4.3.2	Influência da temperatura sobre o processo adsorptivo.....	73
4.3.3	Cinética de Adsorção.....	74
4.3.4	Isotermas de Adsorção.....	76
4.3.5	Termodinâmica de adsorção.....	79
4.3.6	Estudo de reciclo do MBG.....	80
4.3.7	Custo de produção do MBG	81
4.4	TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL.....	82
4.4.1	Cinética de adsorção de efluente têxtil com MBG sintetizado eletroquimicamente.....	83
4.4.2	Oxidação eletroquímica do efluente têxtil e formação de material esfoliado <i>in situ</i>	84
4.4.3	Caracterização do material.....	88
5	CONCLUSÕES.....	89
	REFERÊNCIAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

O seguimento têxtil é um dos principais geradores de efluentes líquidos devido ao grande consumo de água requerido em suas operações. Sua carga poluidora elevada apresenta-se como um grande risco a saúde humana, quando não gerenciada de forma eficiente. Dentre os compostos orgânicos e inorgânicos presentes neste tipo de efluente, destacam-se os corantes sintéticos que impactam de forma direta ecossistemas aquáticos (GAO, *et al.*, 2016; HOLKAR, *et al.*, 2016).

Muitos processos de tratamento de efluentes têxteis foram desenvolvidos e aplicados antes de descarregá-lo no corpo hídrico, os quais se destacam os processos físicos, químicos, bioquímicos, além de combinações entre eles (KUMAR e BHAT, 2012). Entre os métodos físicos, a adsorção tem atraído atenção devido a maior eficiência de descoloração de efluentes contendo corantes têxteis. O carvão ativado é o adsorvente amplamente usado para remoção de corantes, no entanto, sua difícil regeneração e custo elevado são fatores limitantes ao seu uso (GALÁN, *et al.*, 2013). Outros adsorventes têm sido utilizados, tais como: argilas, cinzas, resinas poliméricas, biomassa vegetal e marinha, entre outros (HOLKAR, *et al.*, 2016).

Atualmente, o desenvolvimento de adsorventes nanométricos vem produzindo materiais com grande capacidade de descontaminação de águas residuais. Entre eles, destaca-se o grafeno e seus derivados (LAI, *et al.*, 2018), pois apresentam grande potencial para aplicações adsorptivas devido a sua área superficial teórica de até $2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (SEGUNDO e VILAR, 2016) e a capacidade de incorporar grupos funcionais a sua estrutura, aumentando a eficiência da descontaminação ou otimizando a seletividade da adsorção (SAFARPOUR e KHATAEE, 2019).

Recentes publicações dão destaque a diversos tipos de materiais a base de grafeno (MBG) usados como adsorventes para remediação ambiental em meio aquoso (FAHNG *et al.*, 2014; YUSUF, *et al.*, 2015). No entanto, a grande totalidade dos trabalhos sugere que a rota sintética para obtenção do adsorvente nanométrico se pelo método de Hummers (1958) ou suas modificações. Esta metodologia promove a forte oxidação química do grafite e induz a expansão de suas camadas (KYSAS, *et al.*, 2018). No entanto, a projeção desta tecnologia em escala industrial merece algumas reflexões sobre o desempenho ambiental durante a síntese do adsorvente: o uso de reagente fortemente oxidante, ácido sulfúrico em alta concentração e

outros insumos perigosos, torna o gerenciamento ambiental e o risco à segurança laboral, fatores relevantes na composição operacional de um sistema produtivo (LEE, *et al.*, 2018).

Com efeito, o desenvolvimento de tecnologias “verdes” deve oferecer um caminho que proporcione a produção de adsorventes eficientes e viáveis economicamente. Nesse sentido, a síntese eletroquímica de MBG se oferece como uma alternativa para produção de sorventes dedicados a remediação ambiental (SHAMAILA, *et al.*, 2016).

Com base no que foi introduzido, o objetivo geral proposto por esse trabalho foi produzir um adsorvente à base de grafeno aplicado à remoção de corante e tratamento de efluente têxtil, por esfoliação eletroquímica de barras de grafite, usando eletrólitos de baixo impacto ambiental e biodegradável.

Propôs-se ainda realizar mais especificamente um estudo sobre:

- a síntese do MBG levando em consideração as variáveis que influenciam o processo, tais como o tipo de eletrólito, sua concentração e o tempo de banho ultrassônico;
- caracterização do material;
- a adsorção do MBG sobre corante catiônico, observando a eficiência em função do pH inicial e temperatura do meio. Avaliar as condições cinéticas, de equilíbrio e termodinâmicas de adsorção. Além de estimar a capacidade de reciclo e custos de produção do adsorvente formado;
- o tratamento de efluente têxtil real por adsorção e monitoramento dos parâmetros de qualidade do efluente em função do tempo, tais como demanda química de oxigênio, turbidez e cor. Observar ainda, a produção de adsorvente formado *in situ*, durante o tratamento do efluente têxtil, por oxidação eletroquímica, usando barras de grafite como eletrodos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente capítulo inicia-se expondo o conceito de grafeno e seus derivados, assim como as importantes rotas de síntese de MBG usadas para aplicações adsorptivas. Abordam-se os principais métodos de caracterização do material e as bases para estudos de adsorção em banho finito, além de uma revisão sobre trabalhos que investigaram aplicação de MBG para remoção de corantes catiônicos.

2.1 GRAFENO E MBG

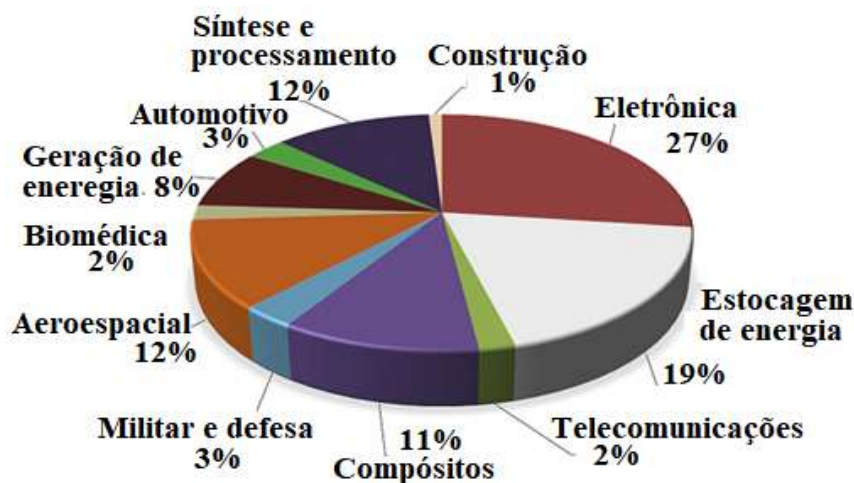
O grafeno vem atraindo grande atenção do meio científico por ser pioneiro entre os cristais atômicos sintéticos bidimensionais (2D). Sua estrutura de monocamada atômica de carbonos sp^2 se assemelha à conformação de um favo de mel, com ligações C-C na ordem 0,142 nm (DASARI, *et al.*, 2017).

Existe grande expectativa que o grafeno, e seus derivados, possam substituir outros materiais em diversas aplicações e promover grandes avanços tecnológicos (ZHONG *et al.*, 2017). A investigação teórica sobre as propriedades do grafite tem registro nos anos 40 do século passado (WALLACE, 1947). Através da esfoliação micromecânica do grafite, Novoselov *et al.* (2004) isolaram o grafeno pela primeira vez em laboratório. O sucesso experimental deste estudo motivou diversas pesquisas e o contribuiu com o avanço no desenvolvimento de materiais 2D. Desde a descoberta de Novoselov *et al.* (2004), mais de uma centena de artigos com pesquisa sobre grafeno e derivados foram publicados nas revistas *Science* e *Nature* até 2017 (ZHONG, *et al.*, 2017).

O grafeno tornou-se estratégico para o desenvolvimento de diversos seguimentos industriais. Empresas com visão tática se beneficiam de suas excelentes propriedades físicas com objetivo de aprimorar produtos, desenvolver novos materiais e estabelecer tecnologias pioneiras e aplicações inovadoras (DASARI, *et al.*, 2017).

A Figura 1 ilustra uma distribuição de pesquisa com MBG em diferentes setores industriais e produtivos, com destaque para as áreas de eletrônica, energia, aeroespacial e compósitos.

Figura 1- Aplicações industriais dos MBG.



Fonte: adaptado de Dasari *et al.* (2017).

Existem diversas rotas de síntese para produção de MBG, cada uma delas depende do tipo de aplicação do produto final. No entanto, é importante citar as terminologias empregadas para a correta designação do material estudado.

2.1.1 Terminologia ISO/TS 80004-13:2017

A ISO/TS 80004-13: (2017) lista os termos e as definições para grafeno e outros materiais 2D. Padroniza a nomenclatura e métodos de produção, propriedades e sua caracterização. Algumas definições são descritas abaixo.

Material 2D: material constituído de uma ou várias camadas, ou seja, discreto em uma dimensão, dentro ou na superfície de uma fase condensada. Os átomos em cada camada são fortemente ligados a átomos vizinhos na mesma camada. Sua espessura é medida em escala nanométrica ou de menor ordem.

Grafeno: única camada de átomos de carbono. Cada carbono ligado a outros três átomos formando uma estrutura geométrica semelhante a um favo de mel. Também pode ser denominado de grafeno de camada única ou grafeno monocamada. O grafeno monocamada pode ser abreviado como (1LG), o grafeno de duas camadas (2LG) e o grafeno de poucas camadas (FLG).

Grafite: forma alotrópica do carbono, constituída por várias camadas de grafeno paralelamente sobrepostas umas às outras em um arranjo tridimensional e cristalino de grande dimensão.

Óxido de grafite (OGR): grafite quimicamente modificado por oxidação dos planos basais.

Óxido de grafeno (OG): grafeno quimicamente modificado por oxidação e esfoliação do grafite. A oxidação é extensiva ao seu plano basal. Material de única camada com alto teor de oxigênio. Normalmente caracterizado pela relação C/O de aproximadamente 2,0, a depender da metodologia de produção.

Óxido de grafeno reduzido (OGr): material onde ocorreu redução do teor de oxigênio do plano basal do óxido de grafeno. Pode ser sintetizado por métodos químicos, térmicos, micro-ondas, fotoquímicos, foto-térmicos, microbianos ou por esfoliação de óxido de grafite reduzido.

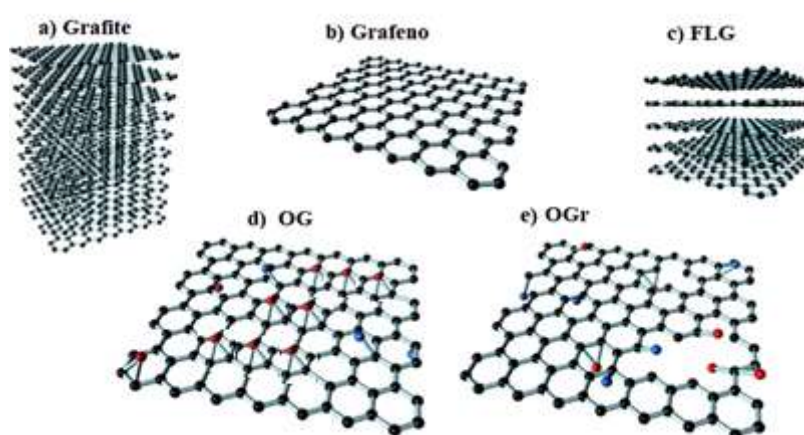
Esfoliação eletroquímica: síntese de grafeno através de uma solução eletrolítica e uma fonte de energia de corrente contínua. Ativa mudança na estrutura do eletrodo grafítico promovendo a esfoliação do mesmo, formando camadas de grafeno.

Oxidação de grafite: produção de óxido de grafite a partir do grafite por meio de solução oxidante muito forte.

Método de Hummers: produção de óxido de grafite em uma solução de nitrato de sódio e ácido sulfúrico concentrado, após adição de permanganato de potássio (HUMMERS e OFFEMAN, 1958).

A Figura 2 resume as principais nanoestruturas definidas pela ISO/TS 80004-13 (2017) para MBG.

Figura 2 – Estrutura dos materiais a base de grafeno.



Fonte: adaptado de Kiew *et al.* (2016).

A qualidade e a quantidade do material adsorvente nanométrico depende do tipo de síntese a ser empregado e define a sua aplicação. A próxima seção trata do método mais usado para síntese de MBG usado para remoção de poluentes em matriz aquosa.

2.2 SÍNTESE DE MBG

O método mais conhecido para isolar nanofolhas de grafeno, introduzido por Novoselov *et al.* (2004), usa fita adesiva para esfoliar mecanicamente o cristal de grafite em plaquetas sucessivamente mais finas. Para a maioria das aplicações práticas, esta metodologia de clivagem micromecânica não é eficaz. O interesse da comunidade científica em explorar as possibilidades desse novo material, levaram os pesquisadores a desenvolver métodos alternativos para síntese de MBG (MOHAN, *et al.*, 2018; WHITENER e SHEEHAN, 2014).

2.2.1 Produção de MBG via método de Hummers

A produção de OGR por via química tem registro no século XIX. Ao realizar pesquisa com carbono, Brodie (1859) relatou que os resultados dos seus experimentos produziram uma substância de coloração amarelada, contendo diminutas placas transparentes e brilhantes. Brodie realizara oxidação do grafite expondo-o a uma solução concentrada de HNO_3 e KClO_3 . O resultado de Brodie, hoje é classificado como óxido de grafite.

Um século depois, outra metodologia de oxidação do grafite deu origem ao método mais utilizado para síntese desse material em laboratórios até hoje (WHITENER e SHEEHAN, 2014). Desenvolvida por Hummers e Offemann (1958), o grafite é misturado a uma solução concentrada de H_2SO_4 , NaNO_3 , KMnO_4 . O método de Hummers fornece uma baixa conversão de grafite em óxido de grafite em suspensão. Utiliza relativamente grande volume de água e a suspensão final torna-se verde escuro quando a relação C/O é cerca de 3,0:3,4 e verde-clara para a C/O de 2,8:3,0. Diferentes tratamentos levam a diferentes cores da suspensão (SHAMAILA, *et al.*, 2016).

Outra característica importante da oxidação química do grafite é a possibilidade de inserção, no seu plano basal e bordas, de diferentes grupos funcionais oxigenados, tais como hidróxido, epóxido, carboxílicos e fenol. A introdução de grupos funcionais expande as camadas gráficas. O brilho metálico cinza-preto característico é perdido, assim como sua condutividade, o que o torna isolante, com grande capacidade de se dispersar em água (GAO, 2015).

O número de pesquisas propondo modificações experimentais ao método de Hummers vem aumentando. Os cientistas se motivam com objetivo de aprimorar o grau de oxidação e potencializar a esfoliação do material grafítico para diversas aplicações (SHAMAILA *et al.*, 2016). Um exemplo recente foi relatado por Muzyka *et al.* (2017), no qual produziram OGR com diferentes graus de oxidação, a partir de um grafite comercial. Os pesquisadores desenvolveram sucessivas modificações do método de Hummers e substituição do oxidante original por $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. A oxidação por dicromato proporcionou baixa fixação de oxigênio, principalmente na forma de grupos hidroxilo e epóxi, resultando no aumento do espaço das camadas grafíticas quando comparado com a síntese de referência.

Uma vez que a oxidação química proporciona a expansão das camadas grafíticas, algum processo que promova a separação dessas camadas se faz necessário: a irradiação ultrassônica tem sido amplamente utilizada para este fim.

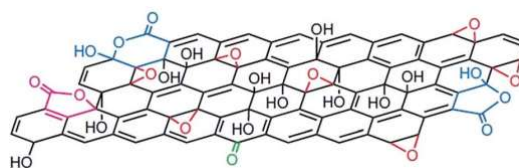
Irradiação Ultrassônica e formação do OG: durante a irradiação ultrassônica, as ondas sonoras se propagam através do fluido (SUSLICK e PRICE, 1999). No decorrer do processo, microbolhas são formadas a partir dos gases dissolvidos, que ao sofrerem processo de cavitação, formam bolhas que colapsam rapidamente, na ordem de microssegundos. Temperaturas e pressões na ordem de $9700\text{ }^\circ\text{C}$ e 10.300 kgf.cm^2 , respectivamente, são geradas nos locais do colapso e criam um ambiente químico para a homólise da água, formando radicais livres no meio (XU, *et al.*, 2013).

De acordo com Muthoosamy e Manickam (2017) para um sistema heterogêneo contendo OGR expandido, a cavitação que ocorre próximo à interface do sólido gera bolhas não esféricas que produzem jatos de líquido de alta velocidade conduzidos até superfície do sólido. Tais jatos, que podem atingir até centenas de metros por segundo, originam danos na estrutura do OGR, enfraquecendo as interações de van der Waals. Os danos resultam no aumento do espaço entre as camadas múltiplas e a consequente esfoliação de OG de apenas algumas camadas.

O OG de poucas camadas disperso no meio interage com ondas originadas pelo banho ultrassônico e a vibração resultante excede as forças de van der Waals que une as camadas, descamando gradualmente o material. O resultado do processo leva a formação do OG de folhas individuais dispersas no meio (ŠTENGL, *et al.*, 2014).

A Figura 3 ilustra a estrutura do OG com a presença de grupos funcionais oxigenados.

Figura 3- Estrutura do óxido de grafeno.



Fonte: adaptado de Gao *et al.* (2009).

Após a etapa de esfoliação ultrassônica com formação de uma dispersão de OG, comumente o material recebe um tratamento para retirada dos grupos funcionais oxigenados. Esta etapa resulta na formação de OGr.

Redução do OG e formação do OGr: durante a etapa de redução do OG, a maioria dos grupos funcionais oxigenados é eliminada. Há uma restauração limitada da conjugação de elétrons π no sistema aromático e as características gráficas são parcialmente restauradas. O OGr apresenta propriedades muito semelhantes ao grafeno, no entanto, ainda contém grupos oxigenados residuais e heteroátomos, assim como defeitos estruturais na rede 2D (SILVA, *et al.*, 2017; SINGH, *et al.*, 2016).

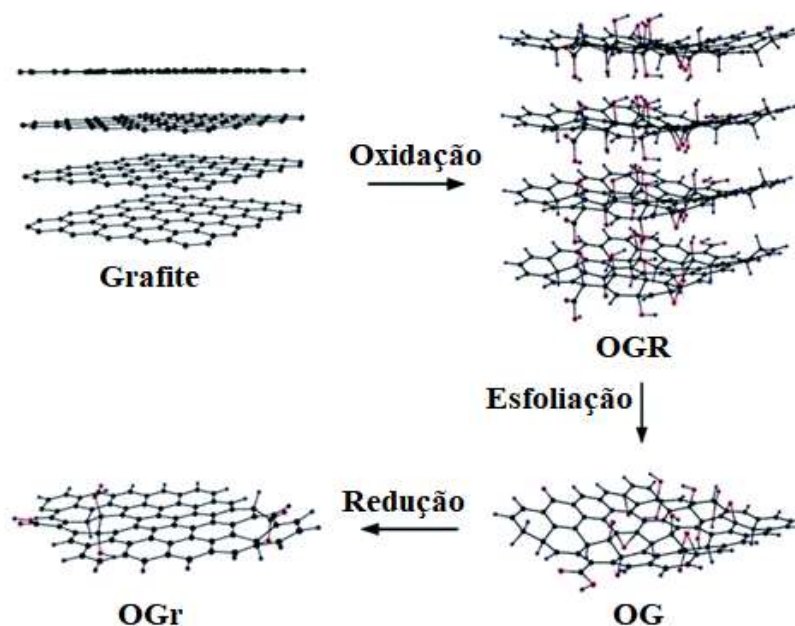
Diversas pesquisas avaliaram a qualidade do OGr e suas aplicações através da redução do OG com agentes redutores, tais como: fenilidrazina, hidrato de hidrazina, borohidreto de sódio, ácido ascórbico, glicose, hidroxilamina, hidroquinona, alanina, aminoácidos, soluções fortemente alcalinas, tiouréia, ureia e dimetilacetamida (ABULIZI, *et al.*, 2014; KHOJASTEH, *et al.*, 2017; SATHEESH e JAYAVEL, 2013; STANKOVICH, *et al.*, 2007; WANG, *et al.*, 2016; WANG, 2017; XU *et al.*, 2015; ZHANG, *et al.*, 2010)

Além da redução por agentes químicos, outras formas de restabelecer as características gráficas do OG são alcançadas por redução térmica, micro-ondas, fotorredução, fotorredução catalítica, redução hidrotermal e isotérmica (DING, *et al.*, 2011; NIU, *et al.*, 2016; ; PEI e CHENG, 2012; QIU, *et al.*, 2017; SALEEM, *et al.*, 2018; YUAN, *et al.*, 2014).

A produção de MBG via química é considerada mais viável, produz folhas OG a um custo relativamente baixo. No entanto, há inconvenientes operacionais devido ao uso de produtos químicos perigosos e agressivos ao meio ambiente. O MBG produzido por este método tem sido usado como base para o desenvolvimento de novos adsorventes (LEE, *et al.*, 2018).

A Figura 4 ilustra o processo de síntese de MBG por esfoliação química.

Figura 4 – Formação de MBG por esfoliação química.



Fonte: adaptado de Bai *et al.* (2011).

A próxima secção descreve um método de síntese alternativo, que opta pelo uso de produtos químicos ambientalmente menos agressivos, com a eliminação de fortes oxidantes e redutores do processo.

2.2.2 Produção de MBG por esfoliação eletroquímica

O tratamento eletroquímico pertence à abordagem de produção por via química úmida semelhante ao método de Hummers e suas modificações, usado para produzir MBG (YU *et al.*, 2015). No entanto, abstém-se do uso de reagentes perigosos e o material sintetizado é potencialmente mais puro que os produtos obtidos pela oxidação química (PARKER, *et al.*, 2013). Não obstante, os métodos eletroquímicos aproveitam as propriedades condutoras do grafite para inserir compostos intercalantes entre camadas grafiticas, tal intercalação leva a formação de MBG esfoliado. Outra vantagem do método eletroquímico é o tempo de síntese relativamente menor para formação de MBG (SHAMAILA, *et al.*, 2016; YU, *et al.*, 2015).

Os fundamentos científicos da intercalação das camadas grafiticas são importantes para o entendimento do processo eletroquímico, uma vez que a intercalação de compostos iônicos, geralmente está envolvida no primeiro passo do processo esfoliação (LERF, 2014; NOEL e SANTHANAM, 1998; YU, *et al.*, 2015).

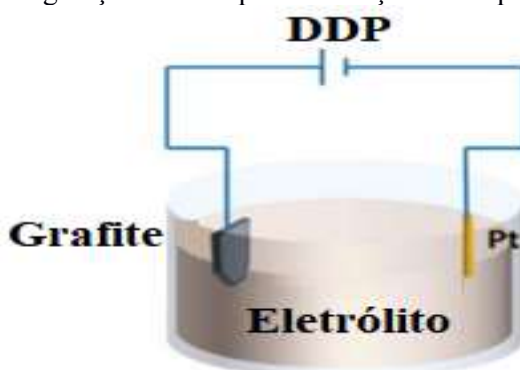
Os grafites intercalados quimicamente (GIQ) são definidos como grafite que contém moléculas interpoladas entre as folhas da estrutura grafítica. Durante a eletrólise, ânions podem intercalar as camadas e a estrutura se expande ao longo do plano axial, que pode resultar na expansão do grafite ou até a formação de FLG (KATINONKUL e LERNER, 2007).

O processo de intercalação eletroquímica consiste em uma tensão aplicada através de um eletrodo grafítico de trabalho. Se o potencial for positivo, o grafite se tornar um ânodo carregado positivamente, o que atrai espécies negativas intercaladoras. De outra forma, se o potencial for negativo, atrai espécies catiônicas. Por conseguinte, é possível a incorporação de agentes intercalantes aniônicos e catiônicos na estrutura grafítica (YU, *et al.*, 2015).

2.2.2.1 Configuração experimental e mecanismos de esfoliação

O aparato experimental para esfoliação eletroquímica do grafite, usualmente contém os seguintes componentes: um eletrodo de trabalho de grafite, um contra eletrodo, solução eletrolítica e fonte de alimentação de corrente contínua. Os tipos de grafites normalmente usados como eletrodo de trabalho é o grafite pirolítico altamente orientada, pó de grafite, barras de grafite, folha de grafite ou flocos de grafite (PARVEZ, *et al.*, 2014). A Figura 5 ilustra um tipo de configuração para esfoliação do grafite.

Figura 5 – Configuração comum para esfoliação eletroquímica do grafite.

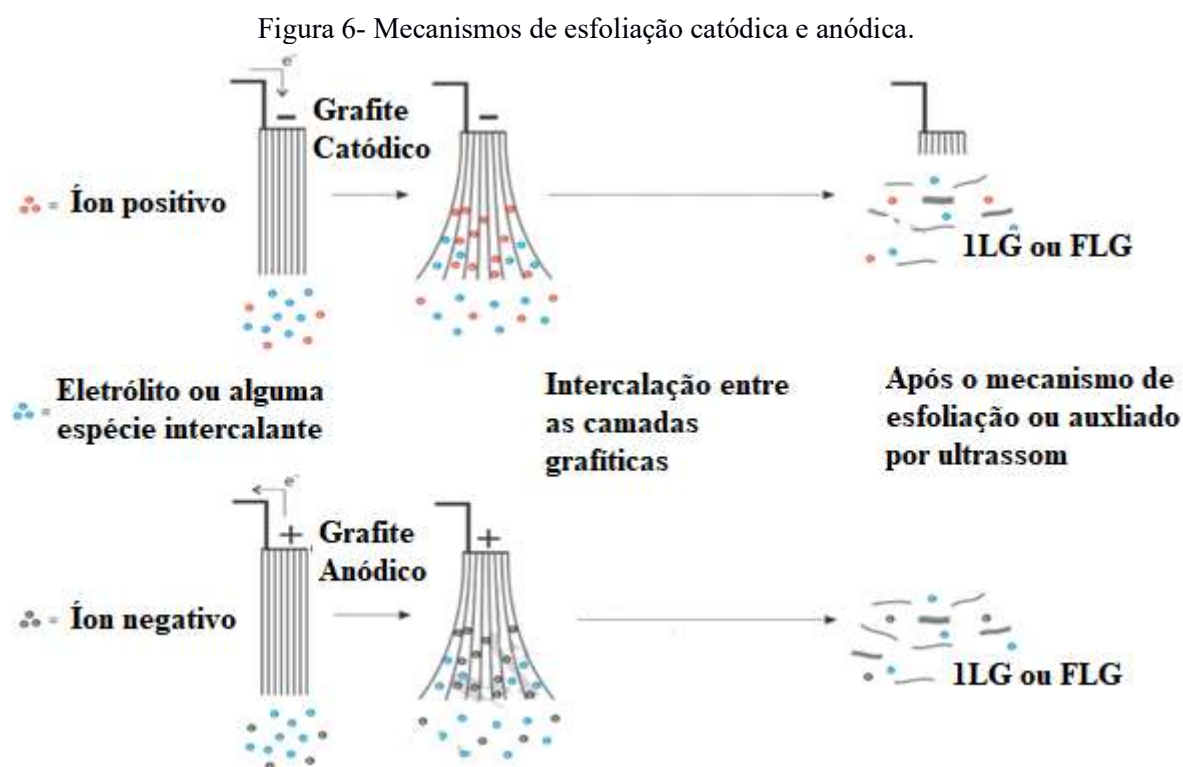


Fonte: adaptado de Yu *et al.*, (2015).

Os materiais mais utilizados como contra eletrodo são o fio de platina, uma malha, placa, ou barras de grafite. A operacionalização de uma célula eletroquímica consiste na imersão do eletrodo de trabalho e do contra eletrodo num determinado eletrólito a certa

distância que deve ser estabelecida, e uma diferença de potencial deve ser aplicada ao eletrodo de trabalho (MUNUERA, *et al.*, 2015).

A forma como o eletrodo grafítico sofre esfoliação depende principalmente do potencial aplicado. Quando o eletrodo de trabalho é o ânodo, a corrente retira elétrons do eletrodo, atraindo espécies negativas, ânions ou qualquer espécie que colabore com o processo de intercalação das camadas grafíticas. Semelhantemente, na esfoliação catódica, o eletrodo de trabalho de grafite se polariza negativamente, atraindo cátions da solução. Comumente, as espécies intercaladas expandem e esfoliam a estrutura grafítica. No caso da esfoliação eletroquímica não ser eficiente, faz-se necessário realizar uma esfoliação mecânica por ultrassom (HU, *et al.*, 2017; MUNUERA, *et al.*, 2015; YU, *et al.*, 2015). A Figura 6 ilustra o mecanismo geral de esfoliação anódica e catódica.



Fonte: adaptado de (YU *et al.*, 2015).

Parvez *et al.* (2014) propuseram um mecanismo de esfoliação anódica utilizando barras de grafite e um eletrólito aquoso de $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$ com tensão aplicada de +10V. Segundo os pesquisadores, a tensão aplicada ao sistema proporcionou a redução da água no cátodo liberando íons OH^- no meio. Inicialmente, as bordas e os limites do grafite servem de

sítio para o ataque nucleofílico dos íons OH^- . O processo de oxidação levou a expansão do grafite, possibilitando que os íons sulfato intercalassem as camadas de grafite.

Um estudo realizado por Wang *et al.* (2011) fez uso da esfoliação eletroquímica catódica usando solvente orgânico e íons Li^+ para produção de grafeno a partir de flocos de grafite. A célula eletrolítica trabalhou com potencial de -20 V para ativar a intercalação do Li^+ e do carbonato de propileno que atuaram sob a forma de um complexo. O grafite expandido resultante foi esfoliado por banho ultrassônico para produção de FLG.

Uma descrição mais detalhada sobre o processo de esfoliação eletroquímica sugere a ocorrência de oxidação durante o processo. Inicialmente, a oxidação eletroquímica se dá através da formação de estruturas lamelares gráficas primárias, tais como: C_nA^- , onde C representa as camadas gráficas primárias que sofrerão intercalação, $n = 24, 32, 48, 64, 72$ e A^- representa o ânion da solução eletrolítica. No caso em que a solução eletrolítica for o H_2SO_4 diluído, a camada gráfica intercalada reage com ácido de acordo com as Equações 1 e 2 (SHAMAILA, *et al.*, 2016):



O grafite hidroxilado pode ser oxidado a outros grupos funcionais, tais como carbonila e carboxila. A etapa se inicia com cisão da ligação C-C seguida da hidroxilação da ligação $\text{C}=\text{C}$, resultando a formação de $\text{C}_n\text{-OH}$ (LI, *et al.*, 2009; SUMANASEKERA, *et al.*, 1999;).

Choo *et al.* (2007) propuseram um mecanismo de oxidação eletroquímico do grafite com solução H_2SO_4 diluído e contraeletrodo de platina a baixas tensões. A intercalação dos eletrólitos expandiu a rede gráfica e ácido diluído viabilizou a oxidação parcial do grafite conforme a reação de hidrólise a seguir (Equação 3).



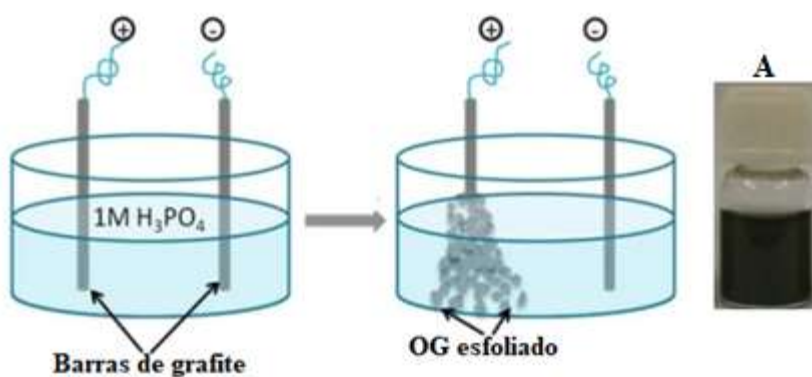
Segundo o mecanismo proposto por Panzer e Elving (1975), a hidrólise ocasiona a oxidação parcial da ligação C-C para formar ligação C-O. A evolução da oxidação gera uma espécie hidroquinona e a reação pode ser descrita segundo as Equações 4 e 5:



Na Equação 4, C_nO representa os átomos de oxigênio ligados covalentemente à estrutura 2D através de grupo funcional cetônico ou carbonilo. Na Equação 5, pode-se verificar como ocorre a quebra das ligações C-C para formar grupos carbonila e carboxila. Assim, os grupos funcionais inseridos entre as camadas, auxiliam no enfraquecimento das forças de Van der Waals entre as folhas gráficas e a esfoliação final do material pode formar o MBG oxidado de poucas camadas.

Uma abordagem ecológica e de baixo custo foi proposta por LIU *et al.* (2013) para produção de flocos de MBG a partir de barras de grafite. A configuração experimental usada foi uma cuba com dois eletrodos gráfiticos e imersos em uma solução de H_2SO_4 e H_3PO_4 . O esquema descrito pode ser visualizado na Figura 7.

Figura 7- Esfoliação e oxidação eletroquímica com barras de grafite e (A) formação de OG em suspensão.



Fonte: adaptado de Liu *et al.* (2013).

Na metodologia sugerida por Liu *et al.* (2013) a tensão aplicada de 7V foi invertida a cada 5 minutos. Dessa forma, ambos os eletrodos sofreram esfoliação anódica com eficiência, e segundo os autores, formando flocos de OG em suspensão.

Outro exemplo de produção de nanofolhas de OG foi desenvolvido por Kakaei e Hasanpour, (2014). Os pesquisadores investigaram o uso de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como eletrólito a 0,1M. Após o processo de esfoliação obteve-se uma suspensão amarelada de OG/CTAB.

Em uma série de estudos reportado por Parvez *et al.* (2014) foram avaliadas soluções eletrolíticas de sais inorgânicos, tais como: NH_4Cl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , K_2SO_4 e NaClO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para produção de MBG. Os dados reportados afirmaram que a presença dos ânions ClO_4^- , Cl^- e NO_3^- , não conduziram a formação de um material esfoliado, diferentemente do íon SO_4^{2-} que apresentou boa eficiência de esfoliação. Segundo os autores, o processo levou menos de 5 minutos para a observar folhas de OG com poucas camadas. A Tabela 1 resume as condições de esfoliação do experimento de Parvez *et al.* (2014).

Tabela 1- Esfoliação anódica com diversos sais inorgânicos usados como eletrólito (0,1M e 10V).

Eletrólito	Tempo (min.)	Eficiência
NH_4Cl	5 a 10	Sem esfoliação.
Na_2SO_4	3 a 5	Esfoliação eficiente.
NaNO_3	5 a 10	Esfoliação fraca com rendimento do produto muito baixo. O eletrodo de grafite expande devido à intercalação.
K_2SO_4	3 a 5	Esfoliação eficiente.
NaClO_4	5 a 10	Sem esfoliação.
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3 a 5	Esfoliação eficiente.

Fonte: adaptado de Parvez *et al.*, (2014).

O efeito da variação da concentração do eletrólito é um fator importante para a eficiência da esfoliação. Um estudo conduzido por Rao *et al.* (2014) verificaram a influência da concentração de NaOH e H_2O_2 para esfoliação eletroquímica do grafite. Nesse sistema o H_2O_2 reage com a hidroxila (HO^-) resultando na formação do íon peróxido que atuou como oxidante (PARVEZ, *et al.*, 2015). Segundo os autores, a metodologia proposta conduziu a formação de OG de 3 a 6 camadas, usando NaOH a 3M e H_2O_2 a 130 mM.

Outro eletrólito usado no processo de esfoliação eletroquímica são os líquidos iônicos (LI). Amplamente considerados como solventes verdes e usados em vários campos de pesquisa (KUCHLYAN e KUNDU, 2016; LU, *et al.*, 2009). As vantagens em usar LI está na reduzida quantidade de produto usado, além de ser contar com a estabilidade eletroquímica de um eletrólito não aquoso e alto rendimento de esfoliação por intercalação aniônica das camadas gráficas (NAJAFABADI e GYENGGE, 2014).

Eletrólitos ácidos e oxidativos podem induzir à segregação extemporânea de grandes fragmentos gráfiticos do eletrodo durante o processo de esfoliação. Uma expansão rápida do grafite pode ser observada e gerar desagregações isoladas, propensa a se expandir

desproporcionalmente. Tais expansões rápidas e desproporcionais criam distorções das camadas gráficas, fazendo com que pedaços se separem do eletrodo antes de uma intercalação/esfoliação eficiente ocorra (ABDELKADER, *et al.*, 2014b; YOU, *et al.*, 2011).

Nesse contexto, uma ideia inovadora desenvolvida por Abdelkader *et al.* (2014b) propõe um processo onde torna possível manter níveis de esfoliação a reduzidas taxas de expansão do material gráfico, tal método é descrito na próxima seção.

2.2.2.2 Produção de MBG via esfoliação eletroquímica através de sais orgânicos

O método patenteado por Abdelkader *et al.* (2014b) utiliza sais orgânicos como eletrólitos, tais como citrato ou acetato. Segundo os pesquisadores, as modificações do processo eletrolítico maximizaram significativamente a eficiência de conversão (> 85%) em OG com espessuras de uma, duas ou poucas camadas, com menos de 100 nm. Segundo a descrição do procedimento, o processo dura menos de 5 horas, onde a célula eletrolítica apresenta as seguintes características: um eletrodo positivo contendo grafite; um eletrodo negativo que pode ser gráfico ou inerte, e um eletrólito a base de ânions orgânicos num solvente aquoso.

O método consiste na aplicação de tensão elétrica em corrente contínua para iniciar a intercalação dos ânions orgânicos no eletrodo positivo. A esfoliação permite uma expansão mais gradual e homogênea do material gráfico e menor tendência que locais isolados do eletrodo sejam fragmentados à uma taxa desproporcional em relação às regiões vizinhas. Dessa forma, evita-se que grandes pedaços de grafite se separem do eletrodo antes que a intercalação/esfoliação ocorra de forma eficiente (ABDELKADER, *et al.*, 2014b).

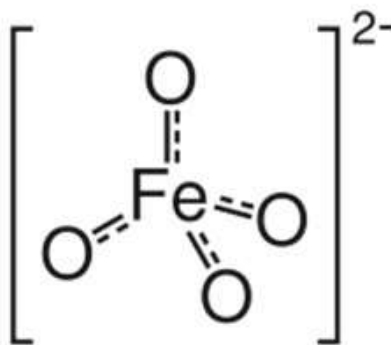
Outras vantagens a favor do método descrito é a simplificação do procedimento experimental, pois não requer necessariamente o uso de ácidos corrosivos ou oxidantes, típicos de métodos convencionais químicos e eletroquímicos para a produção de MBG. O eletrólito usado é processado sem perdas significativas, de maneira que pode ser recuperado, reciclado ou reutilizado de forma eficiente, assim como os custos com reagentes e limpeza são reduzidos. O produto é sintetizado a temperatura ambiente sem necessidade de usar tratamento por banho ultrassônico. Todos os fatores descritos acima são vantagens importantes quando se considera a ampliação do método para escala industrial. Entre as

desvantagens que podem ser citadas tem-se a limitação da quantidade de MBG produzido em função das dimensões do eletrodo (ABDELKADER, *et al.*, 2014b).

2.2.2.3 Produção de MBG via esfoliação eletroquímica através do íon Ferrato (VI)

Os estados mais comuns de ocorrência do ferro sob a forma iônica são os estados +2 e +3. No entanto, é possível sintetizá-lo num estado de oxidação relativamente estável +6, sob a forma do íon ferrato (VI), $(\text{FeO}_4)^{2-}$, conforme ilustra a Figura 8.

Figura 8- Estrutura do íon Ferrato (VI).



Fonte: o autor (2019).

Embora as primeiras pesquisas com ferrato datem dos primeiros anos do século XVIII, seu potencial de aplicação ressurge partir da década de 1950, devido à sua alta capacidade de oxidar compostos orgânicos relativamente estáveis. Assim, uma das suas principais aplicações é na síntese orgânica, proteção contra corrosão e tratamento d'água. É considerado um bom oxidante devido ao seu elevado potencial de oxidação e baixíssima toxicidade ao meio ambiente (MÁCOVÁ, *et al.*, 2009).

Mais recentemente, Karimi *et al.* (2015) desenvolveram um eletrodo para detecção de H_2O_2 a partir do OGr dopado com íons ferrato em meio alcalino. A metodologia desenvolvida produziu o OG pelo método de Hummers (1958), seguido de redução química com NaBH_4 . O OGr obtido foi então dopado com uma solução de ferrato de sódio em meio básico.

Segundo Yu *et al.* (2016) a oxidação direta do grafite por íons ferrato (VI) em meio básico é inviável devido a sua estabilidade em pH elevado. No entanto, a produção eletroquímica de MBG, usando este íon como eletrólito intercalante não foi relatado na literatura até o presente momento.

Uma vez que os diversos processos químicos ou eletroquímicos supracitados dão origem a um grupo de MBG distintos e heterogêneos, é relevante o conhecimento sobre as características estruturais, morfológicas e espectroscópicas dos mesmos. Dessa forma, obtêm-se evidências experimentais que justificam os resultados das aplicações práticas ou discussões para estudos fundamentais (KUMAR e PATTAMMATTEL, 2017).

A próxima seção encerra uma revisão sobre as principais técnicas usadas para caracterizar MBG.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DE MBG

Frequente, e imprecisamente, os derivados do grafeno: OG e OGr, por exemplo, são tipificados como grafeno. Esse tipo de generalização conceitual-etimológica se extingue diante do objetivo primário das análises de caracterização que é a qualificação e tipificação correta do material obtido. O segundo objetivo, não menos importante, é estimar o tamanho, o número de camadas e a extensão dos defeitos entre outros atributos que compõem e particularizam as estruturas nanométricas.

2.3.1 Métodos Espectroscópicos

Entre as técnicas de espectroscopia para caracterização de derivados do grafeno destacam-se: Raman, UV-Vis, Infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX).

2.3.1.1 Espectroscopia Raman

Desde quando foi descoberta em 1928, a espectroscopia Raman vem contribuindo para o entendimento e avanço da pesquisa com nanomateriais (JONH e GEORGEL, 2017). Nos últimos anos, esta técnica foi atestada como uma ferramenta fundamental para investigar materiais à base de carbono. Oferece informações sobre a estrutura vibracional e as propriedades eletrônicas de materiais 2D contendo carbono sp^2 (HULMAN, 2014). As informações sobre propriedades eletrônicas e estruturais são obtidas principalmente a partir de três bandas do espectro Raman (FERRARI e BASKO, 2013; KUMAR e PATTAMMATTEL, 2017; PATON, *et al.*, 2014).

Em de MBG, a banda G tem ocorrência próxima ao comprimento de onda 1580 cm^{-1} , sendo derivada do modo estiramento da ligação C=C. O deslocamento da banda G para maiores números de onda evidencia menor presença de estrutura grafitica na amostra. Além

disso, o alargamento dessa banda indica um aumento do grau de desordem da estrutura grafítica (FERRARI, *et al.*, 2006; NANDA, *et al.*, 2016).

A banda D, situada em aproximadamente 1350 cm^{-1} é usualmente associada a falhas na estrutura grafítica (ligações sp^2) e a defeito de borda. As ligações incompletas das bordas elevam ainda mais a intensidade da banda (BANHART, *et al.*, 2010; KUMAR e PATTAMMATTEL, 2017; MEHL, *et al.*, 2014; SU, *et al.*, 2009).

Uma ferramenta usada para evidenciar o grau de defeitos na síntese do grafeno é fazer uso da relação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) (CHILDRES, *et al.*, 2013) A razão I_D/I_G de OG altamente defeituoso é geralmente acima de 1, enquanto os derivados de grafeno esfoliados eletroquimicamente variam de 0,1 a 0,8 (NANDA, *et al.*, 2016).

A banda 2D (aproximadamente 2700 cm^{-1}) pode ser verificada em todos os derivados do grafite, uma vez que sua ativação não é função de defeitos estruturais (KUMAR e PATTAMMATTEL, 2017). Segundo Ferrari *et al.* (2006) o comportamento da banda 2D está ligado ao empilhamento das camadas grafênicas. Conforme o número de camadas aumenta, a banda 2D fica mais curta e se desloca para maiores comprimentos de onda.

2.3.1.2 Espectroscopia de absorção UV-Vis

Uma característica interessante dos MBG é a interação com a radiação eletromagnética no intervalo de 200 a 800 nm. A espectroscopia UV-Vis pode ser usada para caracterizar o grafeno disperso em meio líquido (KUMAR e PATTAMMATTEL, 2017).

A região de absorção entre 230 a 300 nm é particularmente importante para identificar dispersões de OG e OGr. As transições $\pi-\pi^*$ dos anéis aromáticos conjugados ($\text{C}=\text{C}$) são observadas próximo a região de 230 nm. A região entre 290 a 300 nm, correspondente a transição $n-\pi^*$ das ligações $\text{C}=\text{O}$. (BACKES, *et al.*, 2017; GUPTA, *et al.*, 2017; HAO, *et al.*, 2012 ; LIU, *et al.*, 2011; MARCANO, *et al.*, 2010; SAXENA, *et al.*, 2011).

2.3.1.3 Espectroscopia FT-IR

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) permite conjecturar a amplitude da funcionalização e fazer distinção entre os grupos funcionais presentes nos MBG sintetizados. Ao analisar um espectro FT-IR de OG, é possível identificar a presença de grupos funcionais oxigenados tais como: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$, entre outros (BASOV, *et al.*, 2014; RAMOS-GALICIA, *et al.*, 2013; THOMAS, *et al.*, 2017).

2.3.1.4 Espectroscopia de difração de Raios-X (DRX)

Um padrão de difração é formado quando os raios-X interagem com a fase cristalina de uma substância. Em uma amostra com diversos compostos, cada uma evidenciará seu padrão DRX de forma independente (LIU, *et al.*, 2014).

No caso da fase cristalina do grafite, onde os carbonos sp^2 estão estruturados sob a forma de uma rede de favo de mel, existe uma segregação interlamelar aproximada de 0,34 nm separando as folhas. Esta informação está contida no padrão DRX do grafite. No entanto, após oxidação, pelo método de Hummers (1958), por exemplo, essa distância interlamelar aumenta. A formação de GIQs também contribui para esse espaçamento (KUMAR e PATTAMMATTEL, 2017). Um pico próximo a 10° está relacionado a um padrão típico MBG oxidado (MA, *et al.*, 2016; YANG, *et al.*, 2014), e próximo 26° está relacionado ao empilhamento das camadas grafíticas. Geralmente, após o processo de oxidação, a informação deste pico é minimizada.

2.3.2 Métodos Térmicos

A análise termogravimétrica é uma técnica que consiste em monitorar a massa de uma determinada amostra em função do tempo ou temperatura aplicada de forma controlada. Essa informação é apresentada sob a forma gráfica (curva TGA), ou ainda, por uma curva termogravimétrica diferencial (DTG) obtida a partir da diferenciação dos dados da TGA. A DTG correlaciona o perfil de temperatura com as propriedades físico-químicas da amostra (YAHIAOUI, *et al.*, 2015). Usualmente, devido a estabilidade térmica do grafite, sua decomposição inicia próximo a 700°C e finaliza em torno de 850°C . No entanto, MBG oxidados exibem perfis de termogramas diferenciados devido a saída de CO e CO_2 . Esses gases são provenientes da oxidação dos grupos funcionais contidos na estrutura do MBG oxidado (ROMERO, *et al.*, 2018).

Para muitas aplicações ambientais, os sólidos caracterizados como MBG são usados como adsorventes ou material base para sua produção. Em muitos casos, apresentam desempenho superior quando comparado com carvão ativado, nanotubos de carbono e outros (APUL, *et al.*, 2013).

A próxima seção revisa o estudo clássico sobre o processo adsorptivo em banho finito e relata as principais aplicações adsorptivas de MBG para remoção de corantes sintéticos em meio aquoso.

2.4 PROCESSO ADSORTIVO

Em sua essência, a adsorção pode ser resumida pela transferência de moléculas dispersas em um meio fluido, para a superfície de um sólido. Para descrever tal fenômeno, um parâmetro importante deve ser avaliado e usado como critério de desempenho da adsorção: a relação entre massa das partículas adsorvidas e a massa do adsorvente. Dessa forma, para expressar a forma como a adsorção atinge o equilíbrio em condições isotérmicas, foram propostos modelos que sugerem as condições de interação adsorvente/adsorvato característico de cada processo (LI, *et al.*, 2017).

O interesse em perceber a forma como a adsorção se desenvolve em função do tempo pode ser descrito por meio de modelos cinéticos de adsorção. As secções subsequentes descrevem os principais modelos que expendem o processo de adsorção e as ferramentas usadas para análise termodinâmica.

2.4.1 Isotermas de adsorção

O estudo do equilíbrio fornece informação essencial para se determinar a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do material adsorvente, no equilíbrio. A capacidade de adsorção do soluto sobre o material adsorvente pode ser calculada de acordo com a Equação 6 (DAI, *et al.*, 2018).

$$q_{eq} = \frac{C_0 - C_e}{m} V$$

(6)

na qual q_{eq} é a capacidade de adsorção do soluto no equilíbrio em mg.g^{-1} ; C_0 é a concentração inicial de adsorvato em mg.L^{-1} ; C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio em mg.L^{-1} ; V é o volume da solução em litros e m , a massa do adsorvente em gramas.

Diversos modelos de isoterma de adsorção são propostos na literatura, os quais descrevem a concentração de adsorvato no adsorvente no equilíbrio em função da concentração de adsorvato na fase líquida, em contato com o adsorvente. A seguir, são citados alguns dos modelos isotérmicos mais recorrentes na literatura.

2.4.1.1 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich (1907), Equação 7, pode ser derivado teoricamente ao considerar que o decréscimo na energia de adsorção, com o aumento da superfície coberta pelo soluto, é devido à heterogeneidade da superfície do adsorvente. Esse modelo propõe uma expressão empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas onde existe uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (HU, *et al.*, 2018; LIMOUSIN, *et al.*, 2007).

$$q_{eq} = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

onde q_{eq} é a capacidade adsorptiva no equilíbrio em mg.g^{-1} ; K_F é a constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich, que está relacionada a capacidade de adsorção do sólido $(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$; C_e é a concentração de soluto no equilíbrio em mg.L^{-1} ; n é uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

2.4.1.2 Isoterma de Langmuir

O modelo teórico de Langmuir (1918) é considerado o mais simples dos modelos isotérmicos para a adsorção em monocamada e pode ser representado pela Equação 8 (AL-JABARI, 2016).

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

Em que q_{eq} é a capacidade adsorptiva no equilíbrio em mg.g^{-1} ; K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L.mg^{-1}) ; q_{max} é a capacidade de adsorção máxima na monocamada estimada pelo modelo em mg.g^{-1} e C_e é a concentração de soluto no equilíbrio em mg.L^{-1} .

A isoterma de Langmuir pode ser reduzida a uma equação linear quando o termo $K_L C_e$ for ignorável em baixa concentração, indicando que o processo de adsorção segue a lei de Henry. Pode-se deduzir que a isoterma de Langmuir apresenta o potencial de prever a capacidade máxima de adsorção em monocamada em concentrações mais altas (ALBERTI, *et al.*, 2012). Além disso, a constante K_L é dependente da temperatura, e nesse caso, pode ser prevista termodinamicamente pela equação de van't Hoff (RUTHVEN, 1984).

2.4.1.3 Isoterma de Langmuir- Freundlich

A combinação das características do modelo de Langmuir e Freundlich deu origem ao modelo de Langmuir-Freundlich, Equação 9.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} (K_{af} C_e)^b}{1 + (K_{af} C_e)^b} \quad (9)$$

Onde, K_{af} é a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich em $L.mg^{-1}$ e b é o índice de heterogeneidade. Este modelo se comporta como Freundlich a baixas concentrações indicando adsorção multicamadas, enquanto que em altas consegue estimar o ponto de saturação através de q_{max} (JEPPU; CLEMENT, 2012).

2.4.2 Termodinâmica de Adsorção

A análise termodinâmica discorre sobre os efeitos energéticos envolvidos no processo adsorptivos. Permite estimar a adsorção física e química, a variação do grau de desordem na interface sólido-líquido ocorrida no sistema (CHEN, *et al.*, 2016; TRAN, *et al.*, 2016). A energia livre de Gibbs pode ser usada como parâmetro para sugerir a espontaneidade do processo (MALEKI, *et al.*, 2017) e calculada de acordo com a Equação 10:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_e \quad (10)$$

Em que o ΔG_{ads} é a variação da energia livre de Gibbs em $kJ.mol^{-1}$, R é a constantes universal dos gases ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), T a temperatura em Kelvin. A relação entre ΔG , e ΔH e ΔS pode ser descrita a partir da definição termodinâmica da energia de Gibbs (TRAN, *et al.*, 2017), conforme Equação 11:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (11)$$

Onde, ΔH é entalpia de adsorção em $kJ.mol^{-1}$ e ΔS , entropia de adsorção ($J.mol^{-1}.K^{-1}$). Substituindo a Equação 10 na Equação 11, tem-se a Equação (12) de Van't Hoff reescrita nos seguintes termos:

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} \right] \quad (12)$$

Em suma, a variação da energia de Gibbs é calculada de forma direta através da Equação 11. A variação de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) são determinadas a partir da inclinação e intercepção, respectivamente, de uma parcela de $\ln K_e$ vs $1/T$ (Equação 12). Como as unidades comuns de ΔG , constante dos gases e a temperatura são J.mol^{-1} , $\text{J.}(\text{mol} \times \text{K})^{-1}$ e K , respectivamente; por conseguinte, a constante de equilíbrio K_e torna-se adimensional (TRAN, *et al.*, 2017).

2.4.3 Cinética de Adsorção

O estudo cinético tem por objetivo investigar os mecanismos envolvidos no processo adsorptivo e a compreensão do efeito do tempo de contato entre adsorvente e o adsorvato. Um modelo cinético adequado deve ser escolhido de maneira que a velocidade de adsorção esteja estatisticamente bem correlacionada com os dados experimentais. Na literatura é possível encontrar alguns modelos matemáticos que propõem o comportamento cinético de diversos sistemas de adsorção (LARGITTE e PASQUIER, 2016).

Um importante estudo desenvolvido por Liu e Shen (2008) sugere uma explicação sobre as origens teóricas das duas equações de taxa empíricas mais usadas para descrever processos cinéticos adsorptivos: os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem. De acordo com Liu e Shen (2008), o mecanismo proposto por Langmuir (1918) pode ser compreendido como um processo reversível entre um soluto (A) e os locais de adsorção na superfície do adsorvente (B), conforme ilustra a Equação (13):



Na qual (AB) é o complexo formado, k_a e k_b são as taxas de adsorção e dessorção, respectivamente. A proporção de ocupação da superfície ocupada por A (θ_t) é definida de acordo com a Equação 14:

$$\theta_t = \frac{q_t}{q_{\max}} = \frac{C_0 - C_t}{q_{\max} X} \leftrightarrow C_t = C_0 - q_{\max} X \theta_t \quad (14)$$

Nas quais q_t e $q_{\max}$ são as capacidades de adsorção em um tempo qualquer e a capacidade de adsorção máxima do sólido, respectivamente. C_0 e C_t são as concentrações de A em solução no tempo zero e no tempo t , respectivamente. X representa a dosagem do sólido adsorvente. Assumindo que na Equação 9 a taxa de adsorção é de primeira ordem em relação a C_t e $(1-\theta_t)$, e que a dessorção segue a primeira ordem em relação aos locais ocupados (θ_t), as taxas de adsorção e dessorção podem ser escritas conforme as Equações 15 e 16.

$$r_a = k_a C_t (1 - \theta_t) \quad (15)$$

$$r_d = k_d \theta_t \quad (16)$$

Assim, a taxa líquida de adsorção pode ser expressa de acordo com a Equação 17.

$$\frac{d\theta_t}{dt} = r_a - r_d = k_a C_t (1 - \theta_t) - k_d \theta_t \quad (17)$$

Embora seja pouco citada nos estudos adsorptivos, a Equação 17 é conhecida como cinética de Langmuir, e discutida por alguns autores (Al-JABARI, 2016; BARET, 1969; CHANG e FRANCES, 1992; KUAN, *et al.*, 2000; ; NOVAK e ADRIANO, 1975; TIEN e RAMARO, 2014;). A cinética de Langmuir descreve a adsorção na superfície do sólido ou na interface líquida. Ao inserir a Equação 14 na Equação 17, a taxa de adsorção torna-se uma função quadrática em relação a θ_t em C_0 e X (Equação 18).

$$\frac{d\theta_t}{dt} = k_a q_{\max} X \theta_t^2 - (k_a q_{\max} X + k_d C_0 + k_d) \theta_t + k_a C_0 \quad (18)$$

Quando a adsorção alcança o equilíbrio, a proporção de sítios da superfície do sólido torna-se constante, ou seja, $d\theta_t/dt$ é zero, e o sistema alcança o equilíbrio (θ_e). A solução quadrática da Equação 14 para a proporção dos sítios de adsorção do sólido no equilíbrio é (Equação 19).

$$\theta_e = \frac{k_a(q_{max}X + C_0) + k_d - \sqrt{k_a^2(C_0 - q_{max}X)^2 + 2k_a k_d(C_0 + q_{max}X) + k_d^2}}{2k_a q_{max}X} \quad (19)$$

Substituindo a Equação 19 na Equação 18, tem-se a Equação 20, (LIU e SHEN, 2008):

$$\frac{d\theta_t}{dt} = k_1(\theta_e - \theta_t) + k_2(\theta_e - \theta_t)^2 \quad (20)$$

Onde:

$$k_1 = \sqrt{\Delta} \quad (21)$$

$$k_2 = k_a q_{max} X \quad (22)$$

Dessa forma, observa-se que a cinética de Langmuir pode ser representada por uma combinação de termos de primeira ordem e segunda ordem. De outro modo, a cinética de Langmuir modela uma equação de taxa híbrida variando a ordem de 1 a 2, sendo esta governada pelos pesos relativos dos seus termos (k_1 e k_2) (SHEN, *et al.*, 2009).

2.4.3.1 Modelo de Pseudo-primeira Ordem

Quando a etapa determinante do processo de adsorção precede a difusão das moléculas através da película do adsorvente para sua superfície, uma taxa de primeira ordem pode ser observada a partir dos dados experimentais. Originalmente, um modelo foi desenvolvido por Lagergren (1898) que publicou a equação de taxa de primeira ordem para a adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão. No entanto, Ho (2005) sugere que a equação de taxa de primeira ordem de Lagergren (1898) deve ser reconhecida como de pseudo-primeira ordem com objetivo de distinguir equações cinéticas baseadas na capacidade de adsorção de sólidos daquelas baseadas sobre a concentração de um soluto em solução.

Uma solução simplificada para modelar cinéticas de pseudo-primeira ordem consiste em considerar k_1 muito maior que $k_2(\theta_e - \theta_t)$, a Equação 20 se reduz a Equação 23, a equação de taxa de adsorção de primeira ordem. Considerando a relação:

$$\theta_t = \frac{q_t}{q_{max}}; \theta_e = \frac{q_e}{q_{max}}$$

Da Equação 20, com a condição de $k_1 \gg k_2(\theta_e - \theta_t)$, tem-se que:

$$\frac{d\theta_t}{dt} \approx k_1 (\theta_e - \theta_t) \quad (23)$$

Quando:

$$\theta_t \gg \theta = \theta_e - \frac{k_1}{k_2} \quad (24)$$

No desenvolvimento do estudo adsorptivo, θ_t está relacionado ao tempo de adsorção (t) e, portanto, o tempo correspondente a θ é designado como t^* . Dessa forma, a Equação 24, sugere duas condições possíveis (LIU e SHEN, 2008):

- i Se k_1/k_2 é maior que θ_e , então $\theta_t > \theta^*$ é sempre válido, pois θ_t é positivo e a cinética de Langmuir pode ser reduzida para Equação 23;
- ii Quando k_1/k_2 for próximo de θ_e , a Equação 23 reduz para $\theta_t > 0$, indicando que toda a curva de adsorção seria razoavelmente descrita pela taxa de primeira ordem.

Assumindo as condições de contorno nos pontos $t_0 = 0$, $q_t = 0$ e $\theta_t = q_t$, $\theta_e = q_e$ a Equação 23 pode ser integrada e linearizada em função de q conforme Equação 25.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - K_1 t / 2,303 \quad (25)$$

Na qual, t é tempo num determinado instante; q_t é a capacidade de adsorção do sistema num instante de tempo qualquer em mg.g^{-1} ; e K_1 a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

2.4.3.2 Modelo de Pseudo-segunda Ordem

Para a hipótese de $k_1 \ll k_2(\theta_e - \theta_t)$, a Equação 20 pode ser reduzida à Equação 26.

$$\frac{d\theta_t}{dt} \approx k_2 (\theta_e - \theta_t)^2 \quad (26)$$

Como $k_1/k_2 \ll \theta_e$, θ^* está próximo de θ_e , e dessa forma, a cinética de adsorção pode ser razoavelmente descrita por uma equação de taxa de segunda ordem, ao longo de todo o processo adsorptivo (LIU e SHEN, 2008). A Equação 26 pode ser integrada e linearizada segundo as mesmas condições de contorno da Equação 23, assumindo a forma da Equação 27.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (27)$$

sendo K_2 a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem em min.g.mg^{-1} . A constante K_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$), para t_0 , como segue a Equação 28.

$$h = K_2 q_e^2 \quad (28)$$

Os estudos sobre MBG tem recebido atenção do meio científico uma vez que pesquisas aplicadas desenvolvem novas tecnologias para o tratamento de água e purificação de efluentes industriais. As abordagens mais recorrentes são processos adsorptivos, ou combinações deste com outras formas de tratamento (KUMAR *et al.*, 2017). A próxima seção revisa estudos adsorptivos relatados com MBG.

2.5 ADSORÇÃO SOBRE MBG

2.5.1 Adsorção de corantes catiônicos sobre MBG

Os MBG têm motivado pesquisas em diversas áreas da ciência. Particularmente, estudos sobre purificação de água fundamentada na adsorção tornaram-se promissores, pois sua rede 2D e a capacidade de modificar-se quimicamente, potencializa a remoção de corantes orgânicos em soluções aquosas. Tal característica permite a ocorrência do processo adsorptivo com baixas quantidades de adsorvente quando comparado a outros adsorventes tradicionais (SHAM e NOTLEY, 2018).

Os corantes são moléculas orgânicas que têm ampla utilização nas indústrias têxtil, borracha, papel, plástico, alimentos e impressão. Uma das desvantagens mais cruciais deste tipo de poluentes é seu potencial de toxicidade. Durante o processo de tingimento, mais de 15% dos corantes são perdidos e, portanto, a remoção deles é um tópico importante (KYZAS, *et al.*, 2018).

Minitha *et al.* (2017) investigaram a adsorção do corante catiônico (AM), através de OG e OGr sintetizados a partir do método de Hummers modificado. Os autores observaram uma maior capacidade de adsorção do corante catiônico sobre OG em relação ao OGr. Para o MBG oxidado, a interação com o corante catiônico foi mais forte devido à presença de grupos funcionais oxigenados que viabilizaram uma maior interação eletrostática, quando comparado com a adsorção sobre OGr (YAN, *et al.*, 2014).

A influência do pH sobre o processo modifica a eficiência da remoção dos corantes quando adsorvidos sobre MBG. Um estudo realizado Konicki *et al.* (2017), onde OG foi sintetizado através do método de Hummers modificado, evidenciou que as maiores eficiências de remoção de corantes básicos são alcançadas quando o meio encontra-se alcalino (LI, *et al.*, (2013a).

A dosagem do adsorvente sobre o meio é outro parâmetro que influencia no processo de remoção do corante. Usualmente, MBG sintetizados pelo método de Hummers modificado para remoção de AM são dosados entre 50 a 600 mg.L⁻¹ (LIU, *et al.*, 2012; HEIDARIZAD e ŞENGÖR, 2016; OTHMAN, *et al.*, 2018).

Outra característica predominante no processo de adsorção de corantes catiônicos sobre MBG é a velocidade do processo. Tempos de contatos relativamente muito curtos são suficientes para alta remoção destes compostos em fase aquosa, sendo o modelo cinético mais representativo o de pseudo-segunda ordem (PURI e SUMANA, 2018; QI, *et al.*, 2018; RUSSO, *et al.*, (2015).

A capacidade de adsorção do MBG pode chegar até 1300 mg.g⁻¹ ou mais, a depender da molécula do corante. A maioria dos trabalhos publicados refere-se com sucesso à isoterma de Langmuir como modelo mais representativo do processo de adsorção (KYZAS, *et al.*, 2018; PENG, *et al.*, 2016b).

A maioria dos estudos adsorptivos utilizando MBG para remoção de corantes catiônicos foi realizada através do adsorvente sintetizado pelo método de Hummers e suas modificações. No entanto, XUE *et al.* (2016), produziram MBG via esfoliação eletroquímica usando placas

de grafite e íons sulfato como eletrólito intercalante. Os pesquisadores afirmaram ter alcançado MBG oxidado de poucas camadas que foi capaz de remover AM com grande eficiência.

2.5.2 Tratamento de efluente têxtil por adsorção usando MBG

Remover a cor é uma das tarefas mais difíceis das unidades de tratamento de efluentes das indústrias do seguimento têxtil, fabricação de tintas, celulose e papel, entre outras. Estas indústrias são grandes consumidoras de água (KYZAS, *et al.*, 2018).

Além dos corantes sintéticos, os efluentes têxteis contêm uma variedade de produtos químicos e auxiliares decorrentes do processo, tais como metais pesados, detergentes, sais, compostos de enxofre, óleos e graxas, surfactantes, entre outros. A carga poluidora gerada deve receber tratamento adequado devido ao potencial de risco à saúde humana e aos impactos gerados decorrentes de uma má gestão desse passivo ambiental (HUSSAIN, *et al.*, 2018).

Entre os processos de tratamento de efluentes têxteis industriais, os mais populares entre os tratamentos físicos são a filtração, coagulação/floculação, adsorção. Entre os tratamentos oxidativos têm-se os processos de oxidação avançados e a oxidação química. Entre os tratamentos biológicos, encontram-se os enzimáticos e microbiológicos (CHANWALA, *et al.*, 2019; HOLKAR, *et al.*, 2016).

Entre os processos físicos, a adsorção tem destaque. Diversos materiais foram investigados no tratamento deste efluente, tais como: biomassa (INYINBOR, *et al.*, 2019), carvão ativado (GILPAVAS, *et al.*, 2019), Lodo têxtil (LEAL, *et al.*, 2018), argilas (ABIDI, *et al.*, 2015), zeólitas (ENGIN, *et al.*, 2008), entre outros (HOLKAR, *et al.*, 2016).

Até o presente momento, apenas o trabalho desenvolvido por Araújo *et al.* (2018b) investigou o tratamento adsorativo para remoção de cor de efluente têxtil real, utilizando OG sintetizado pelo método de Hummers modificado. Nenhum MBG sintetizado pelo método eletroquímico foi estudado como potencial adsorvente para remediação da qualidade do efluente têxtil real.

Outra abordagem para remediação de águas residuárias contendo corantes orgânicos sintéticos são os Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada (PEOA), tema abordado na próxima seção.

2.6 PEOAs PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Os PEOAs são processos eletroquímicos tais como a oxidação anódica, o eletro-Fenton, foto-eletro-Fenton solar e outros similares desenvolvidos como métodos de mineralização eficaz de poluentes orgânicos em meio aquoso. No processo eletroquímico de oxidação anódica, os poluentes são destruídos diretamente no ânodo ou por oxidantes gerados a partir deste (SAFARPOUR e KHATAEE, 2019).

2.6.1 Oxidação Eletroquímica (OE)

A OE ou eletro-oxidação é a metodologia eletroquímica mais aplicada para descontaminação de poluentes orgânicos das águas residuais. A OE consiste na mineralização de poluentes em uma célula eletrolítica, por oxidação anódica direta na superfície do eletrodo ou transferência direta de elétrons para este. Também é possível a reação química com radicais hidroxilas eletrogerados a partir da descarga de água no ânodo (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

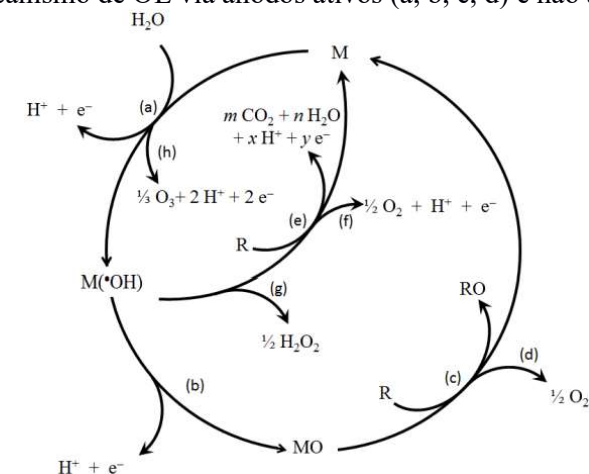
Em suma, compostos orgânicos refratários são seletivamente transformados em compostos biodegradáveis como ácidos carboxílicos. Dependendo condições operacionais da célula eletroquímica, tais compostos orgânicos são desidrogenados ou hidroxilado até sua total mineralização a CO_2 e íons inorgânicos (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

A natureza do eletrodo interfere diretamente no mecanismo da oxidação. Nos eletrodos chamados ativos, como no caso da Pt, IrO_2 e RuO_2 , o oxigênio ativo, quimicamente adsorvido no ânodo, é o principal oxidante que favorece a conversão eletroquímica dos compostos orgânicos em ácidos carboxílicos. Nos eletrodos ditos não ativos, como PbO_2 , SnO_2 e diamante dopado com boro, a oxidação eletroquímica leva a mineralizados dos orgânicos sob a ação de radicais hidroxilas (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

O mecanismo de OE pode ser resumido conforme ilustração da Figura 9. Inicialmente, a reação para qualquer tipo de eletrodo M é responsável pela oxidação da água com formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) adsorvidos fisicamente no eletrodo $\text{M}(\bullet\text{OH})$, de acordo com a reação (a). Caso a oxidação esteja ocorrendo na superfície de um anodo ativo, este interage fortemente com as radicais hidroxilas, e um óxido (MO) pode ser gerado após a reação (b). Dessa forma, um par redox MO/M se estabelece e leva a oxidação de compostos orgânicos em (c), onde R é um composto orgânico. Nessa etapa, existe uma reação que compete com

oxidação dos compostos orgânicos, responsável pela evolução do O_2 via decomposição do MO, a partir da reação (d) (COMNINELLIS, 1994).

Figura 9 – Mecanismo de OE via ânodos ativos (a, b, c, d) e não ativos (a, e, g, f,).



Fonte: (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

No mecanismo oxidativo de ânodos não ativos, a interação entre o M e o $\bullet OH$ é fraca. Os orgânicos podem reagir diretamente com o radical $\bullet OH$ produzindo produtos totalmente oxidados, como o CO_2 , através da reação (e). O radical hidroxila fracamente ligado ao eletrodo não ativo M pode ainda se oxidar formando O_2 , conforme reação (f) ou se dimerizar, formando peróxido de hidrogênio através da reação (g) (MARSELLI, *et al.*, 2003).

A presença de cloreto pode competir no processo de formação de espécies oxigenadas reativas e auxiliar na oxidação de compostos orgânicos. Espécies ativas de cloro como Cl_2 , $HClO$ ou $ClO^\bullet$ formadas a partir da oxidação de Cl^- no ânodo podem efetivamente mineralizar os corantes e seus subprodutos em competição com os compostos oxigenado reativos (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). A adição de sais de sulfato é comumente empregada para auxiliar a mobilidade iônica, diminuir tempo de eletrólise, além de formar oxidantes (GARCIA-SEGURA, *et al.*, 2018).

A próxima seção descreve a utilização de eletrodos anódicos grafíticos para degradação de corantes têxteis através da OE.

2.6.1.1 Eletrodos grafíticos para oxidação anódica de corantes têxteis.

Alguns trabalhos relataram desenvolvimento de reatores de OE para degradação de corantes e tratamento de efluentes têxtil utilizando eletrodos grafíticos. Sanroman e Cameselle (2005) investigaram a degradação eletroquímica do corante índigo para tingimento têxtil

utilizando eletrodos de grafite. Entre os fatores investigados que influenciaram no processo conta-se o tipo de eletrólito (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$), a adição de NaCl, tempo de tratamento e concentração do corante. O pH do meio foi ajustado a 7 o sistema operou sob agitação magnética constante para otimizar a transferência de massa do processo. A tensão aplicada sobre o banho eletrolítico variou entre 5 e 30V.

Kariyajjanavar *et al.* (2011) investigaram a degradação eletroquímica de corantes azoicos Novacron *Deep Red* e Novacron *Orange* a partir de solução aquosas usando eletrodos de grafite. A eficiência do processo foi avaliada através da redução da demanda química de oxigênio. A adição de NaCl e Na_2SO_4 foi significativa para a redução de cor e DQO das soluções (RIVERA, *et al.*, 2011).

O tratamento de efluentes têxteis reais foi investigado por Raju *et al.* (2009). Nesse estudo, os pesquisadores avaliaram a capacidade de oxidação anódica do sistema eletrolítico contendo folhas e barras de grafite como eletrodos. O sistema foi altamente eficiente em mineralizar a matéria orgânica e altas taxas de remoção de cor foram obtidas.

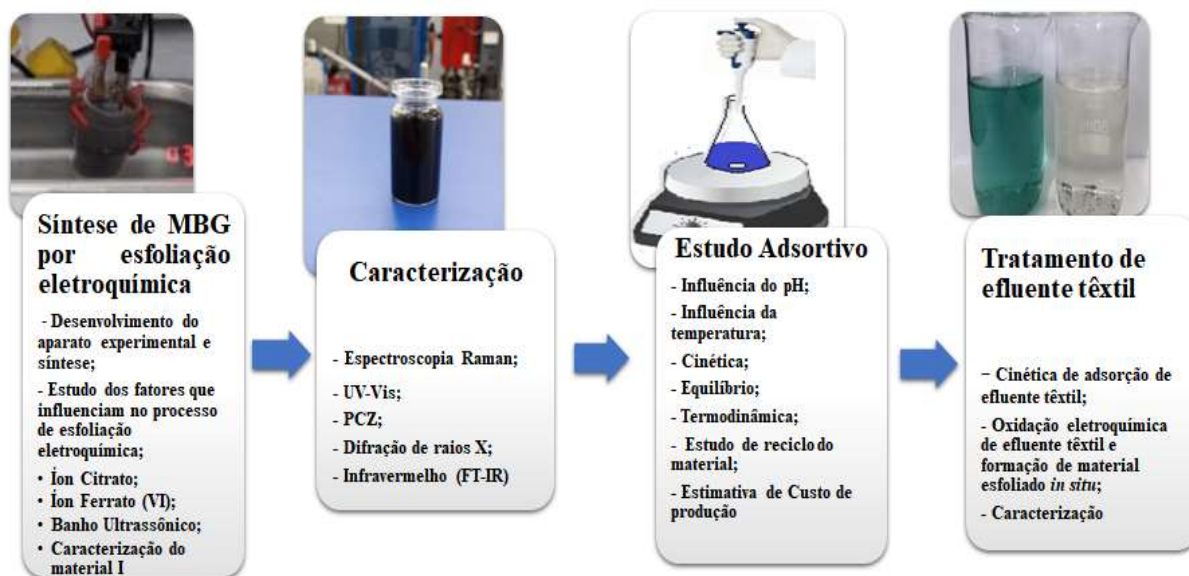
Embora muitos trabalhos reportem o uso de barras de grafite como eletrodo em processos OE (GARCIA-SEGURA, *et al.*, 2018; NIDHEESH, *et al.*, 2018), nenhum trabalho reporta evidências de esfoliação eletroquímica ocorridas em eletrodos grafíticos. Tal ocorrência é plausível, uma vez que a esfoliação eletroquímica do grafite tem sua origem em espécies iônicas presentes no meio eletrolítico e que podem intercalar as camadas grafíticas do eletrodo, esfoliando o material durante a etapa de oxidação da matéria orgânica. Tal ambiente eletrolítico pode ser proporcionado pelo próprio efluente têxtil industrial, uma vez que sua composição apresenta significativas quantidades de eletrólitos e compostos que podem auxiliar no processo intercalação do eletrodo. Uma vez evidenciado o fenômeno de esfoliação eletroquímica do material grafítico durante OE, é possível a formação de MBG sendo produzidos *in situ*. O material formado poderia auxiliar na remoção da carga poluidora do efluente através de fenômenos adsortivos, durante a eletrólise.

O próximo capítulo refere-se as metodologias usadas neste estudo para a síntese de MBG produzidos eletroquimicamente e usados como material adsortivo para remoção de corante AM e efluente têxtil real. Descreve um estudo adsortivo em banho finito para remoção de AM e demonstra o reuso do material e estimativas de custos para produção do material em escala laboratorial. Sugere a aplicação de eletrodos de grafite no tratamento de efluente têxtil por OE, com formação de um material esfoliado durante o processo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A abordagem experimental utilizada neste estudo foi dividida de acordo com o fluxograma da Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma geral da metodologia.



Fonte: o Autor (2019).

3.1 SÍNTESE DE MBG POR ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA

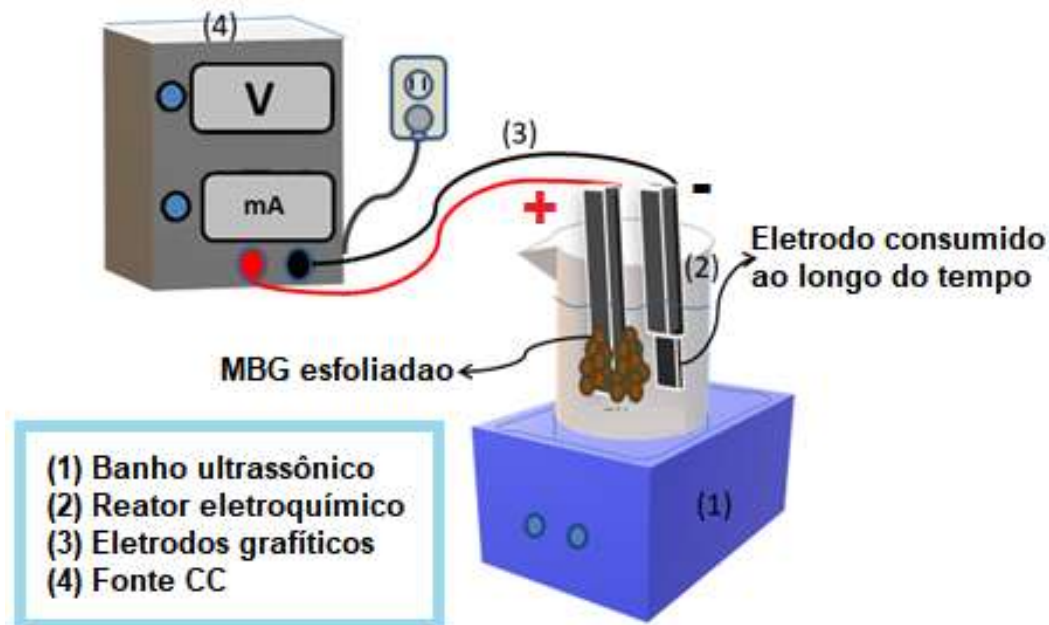
A síntese para produção de MBG através de esfoliação eletroquímico foi adaptado de partes das metodologias sugeridas por Van Thanh *et al.* (2017), Gong *et al.* (2017) e o processo patenteado por Abdelkader *et al.* (2014b).

O processo de esfoliação das camadas gráficas é promovido através da intercalação iônica em um eletrodo gráfico positivo. Por conseguinte, a intercalação esfoliação do grafite é operacionalizada em condições menos corrosivas quando comparadas ao popular método de Hummers modificado (ABDELKADER, *et al.*, 2014b).

O procedimento consistiu na montagem de uma cuba eletrolítica cilíndrica de 100 mL de capacidade, onde duas barras de grafite de 2 mm de diâmetro e 90 mm de comprimento da marca Tris serviram de eletrodo catódico e anódico. Os eletrodos foram separados por uma distância de 10 mm e submersos 70 mm dentro da cuba contendo eletrólito. As barras de grafite, com aproximadamente 550 mg de massa, foram conectadas a uma fonte de corrente contínua da marca CIDEPE®, modelo EQ30C, com tensão máxima de trabalho de 30V, a densidade de corrente ajustada foi de 80 mA.cm⁻².

O aparato eletroquímico pode ser visualizado a partir do gráfico da Figura 11.

Figura 11- Diagrama esquemático de montagem experimental.



Fonte: o Autor (2019).

A esfoliação ocorreu de forma lenta, sob a tensão de 10 V, à medida que a eletrólise transcorria, o diâmetro da barra de grafite diminuía. Durante o processo, parte do material esfoliado se depositou no fundo da cuba, outra parte permaneceu em suspensão no eletrólito. A inversão da polaridade do sistema, em intervalos de tempos 30 minutos, possibilitou o aumento da produção do material uma vez que ambas as barras gráficas foram esfoliadas.

Quando uma barra se desgastava por completo, era substituída por uma nova barra, até que um total três pares de barras esfoliadas finalizava o processo. A síntese foi assistida por banho ultrassônico à temperatura ambiente, sem interrupção do processo eletrolítico. Ao final do processo, aproximadamente 80 mL de uma suspensão de MBG foi produzida e concentrada em estufa a 60°C, até que a suspensão atingisse uma concentração de 25 mg.mL⁻¹ de MBG. O esquema geral da Figura 12 detalha a síntese do MBG.

Figura 12 – Esquema geral para produção de MBG via esfoliação via esfoliação eletroquímica.



Fonte: o Autor (2019).

A suspensão de MBG produzido após a etapa de secagem foi usada como material adsorvente para remoção de corante AM em ensaios adsortivos posteriores.

Um estudo planejado simplificado foi executado com o objetivo de verificar a influência de algumas variáveis do processo de esfoliação no desempenho adsorativo do material produzido. Tal desempenho foi avaliado através da capacidade de adsorção alcançada pelos adsorventes sintetizados durante o estudo.

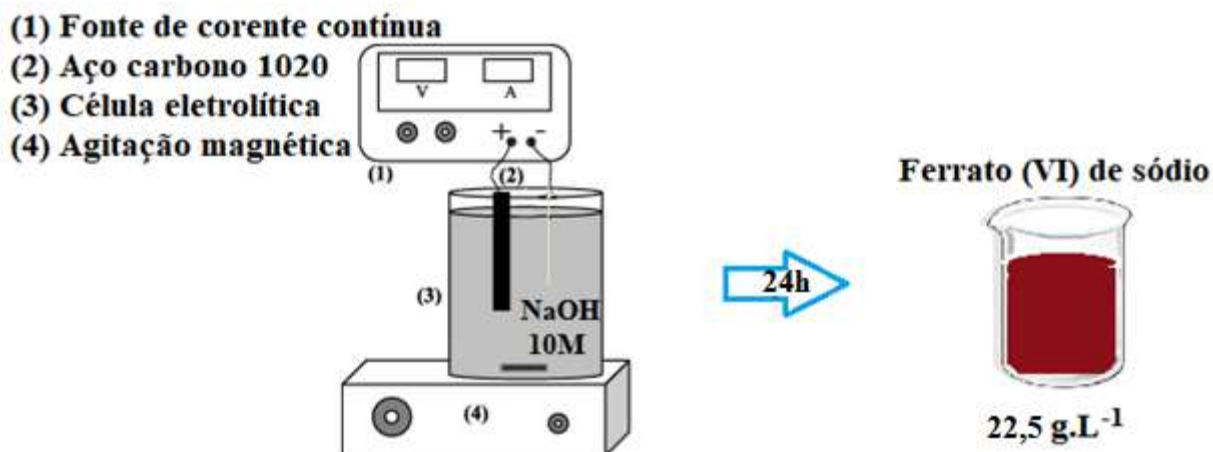
3.1.1 Estudo dos fatores que influenciam a esfoliação eletroquímica

Dois estudos planejados foram desenvolvidos com o objetivo de observar a influência das variáveis sobre o processo de esfoliação. As variáveis independentes estudadas foram o tempo de banho ultrassônico durante a síntese e a concentração do eletrólito. Dois eletrólitos foram investigados: o citrato de sódio (PA da marca Química Moderna. Pureza > 99,9%) e o ferrato (VI) de sódio em meio alcalino sintetizado em laboratório.

O método de produção do íon ferrato (VI) foi adaptado de Cataldo-Hernández (2018). Uma célula de vidro de um compartimento foi usada como um reator eletroquímico de bancada. Uma barra cilíndrica de aço carbono 1020 foi usada como ânodo e um fio de platina como cátodo. A dimensão do ânodo foi de 7 mm de diâmetro e 65 mm altura submersa no eletrólito. O compartimento foi preenchido com 70 mL de NaOH a 10 M e a eletrólise foi realizada galvanostaticamente com controle de corrente durante 24h. Uma fonte de alimentação de corrente contínua da CIDEPE®, modelo EQ30C, de tensão máxima de 30 V foi ajustada para uma densidade de corrente de 80 mA.cm⁻².

A solução de ferrato (VI) de sódio alcalina obtida foi estudada como eletrólito para esfoliação eletroquímica de MBG. A Figura 13 apresenta o esquema de síntese do íon ferrato (VI) sintetizado em laboratório.

Figura 13 – Síntese eletroquímica do íon ferrato (VI) em solução alcalina.



Fonte: o Autor (2019).

Após o preparo dos eletrólitos (citrato e ferrato) cada variável independente foi estudada em três níveis, conforme resume a Tabela 2.

Tabela 2 - Níveis e fatores do estudo planejado para síntese de MBG.

Variáveis independentes –		Níveis		
Citrato		-	0	+
X1	- Tempo de banho ultrassônico (min.)	0	45	90
X2	- Concentração de citrato de sódio (mol.L ⁻¹)	0,02	0,1	0,18
Variáveis independentes –		Níveis		
Ferrato (VI)		-	0	+
X1	- Tempo de banho ultrassônico (min.)	0	45	90
X2	- Concentração de ferrato (VI) de sódio (mol.L ⁻¹)	0,02	0,1	0,18

Onde X₁ representou o tempo de banho ultrassônico usado durante a síntese do material. O menor nível (-) representa a síntese sem banho ultrassônico. Os níveis (0) e (+), foram os tempos de banho ultrassônico de 45 e 90 minutos, respectivamente. O banho ultrassônico foi acionado pelos respectivos tempos da Tabela 2, por ocasião da troca de um par de barras de grafite desgastadas. Em todos os ensaios, o tempo total de esfoliação

eletroquímica foi de 270 minutos. X_2 representou a concentração dos eletrólitos em cada estudo.

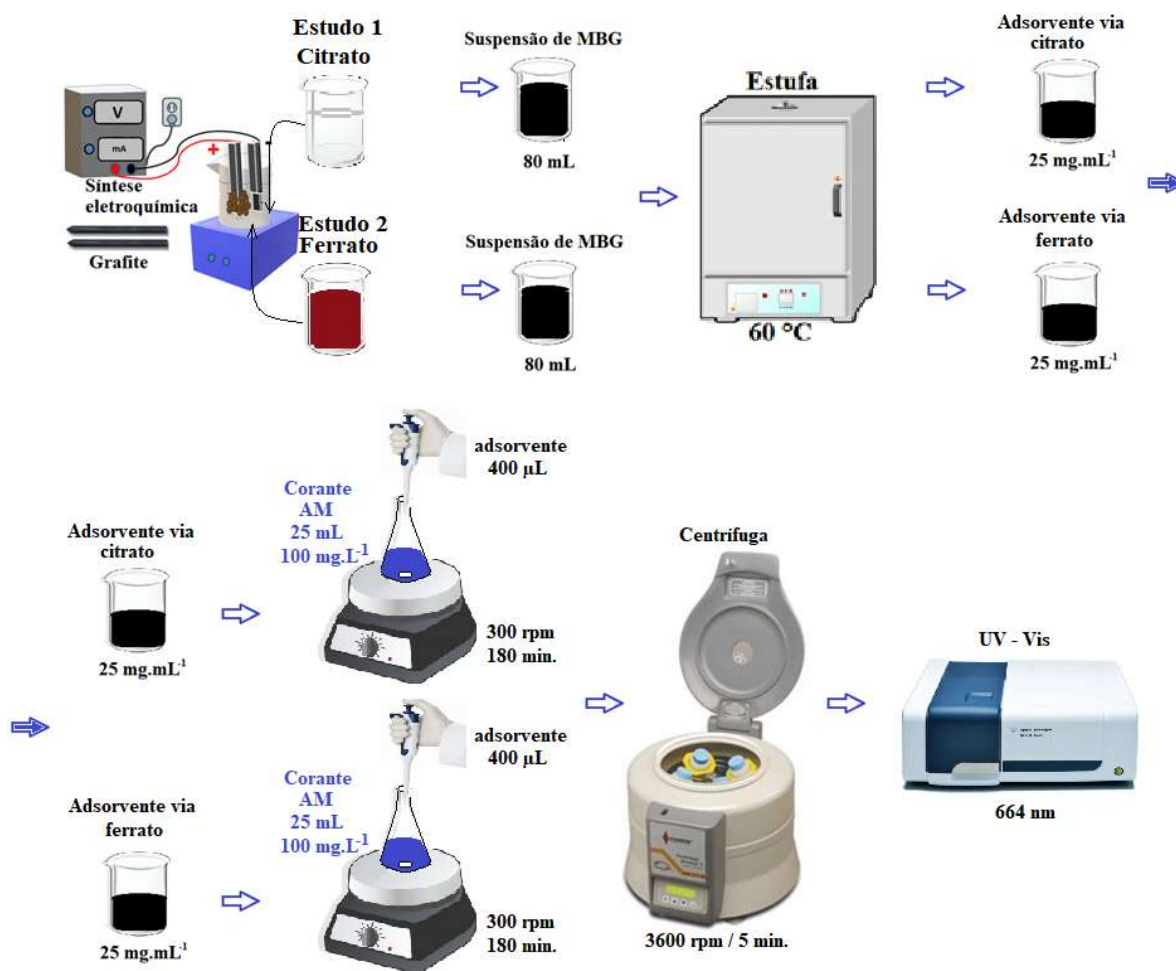
Os ensaios foram realizados em triplicata de forma randômica, conforme visualizado na Tabela 3.

Tabela 3 - Matriz do estudo planejado.

Ensaio	X_1	X_2
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
5	0	0

O esquema representado pela Figura 14 resume o estudo planejado para síntese do material.

Figura 14 – Estudo para síntese de MBG via íons citrato e (Estudo 1) e íons ferrato (Estudo 2).



Fonte: o Autor (2019).

A variável dependente usada como critério para avaliar o resultado do estudo foi a capacidade de adsorção do material sintetizado, em cada ensaio da Tabela 3, sobre o corante AM.

Os ensaios adsorptivos foram conduzidos em banho finito, com 25 mL de solução do corante catiônico a 100 mg.L⁻¹. O tempo de contato foi de 180 minutos, a uma velocidade de agitação 300 rpm, com 10 mg de MBG usado como adsorvente (400µL da suspensão) a temperatura de 25 ± 1°C. A fim do tempo determinado, as fases foram separadas por centrífuga modelo Ecxelsa® II 206BL da marca Fanem, por 5 minutos a 3600 rpm. A concentração final das soluções foi obtida por espectrofotometria de UV-Vis, modelo Cary 60®, da marca *Agilent Technologies* no comprimento de onda máximo de 664 nm.

Dentro do estudo planejado, o material obtido que apresentou a maior eficiência de remoção do AM foi usado como adsorvente nas etapas subsequentes e caracterizado conforme metodologia descrita a seguir.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO MBG

O MBG obtido a partir da síntese de melhor eficiência adsorptiva foi caracterizado por espectroscopia Raman e UV-Vis, determinação do pH do ponto de carga zero (pHPCZ), difração de raios X (DRX), e infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

Espectroscopia Raman de grafite e MBG sintetizado foram realizadas nos laboratórios do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Os espectros Raman foram obtidos por um espectroscópio confocal Raman/AFM, modelo Witec Alpha 300 (as amostras foram irradiadas com um laser vermelho de 633 nm), através da análise de pós, após a secagem em forno a 60 °C por 24h. Em cada amostra, três espectros individuais foram medidos em pontos aleatórios; cada espectro foi obtido com acumulações de 30 s usando uma lente de 100x e uma grade de 600 mm/linha.

A análise de UV-Vis e PCZ foram realizadas no laboratório de Tecnologias Limpas da UFPE. A espectrofotometria de UV-visível (Genesys 10 uv - Thermo Scientific, 200 a 800 nm) foi realizada diluindo e escaneando a suspensão de MBG em uma cubeta de quartzo com 10 mm de caminho óptico.

Para determinação do pHPCZ, o método empregado foi adaptado do “experimento dos 11 pontos”, descrito por Regalbuto *et al.* (2004). A metodologia consistiu em misturar 30 mg do OG obtido com 30 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições iniciais de pH (2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11,12 e 13). O pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH e H₂SO₄, ambas a 0,1M. As amostras foram agitadas durante 24h sob agitação de 10 rpm. Ao final do processo, procedeu-se a verificação do pH final da suspensão.

As análises de DRX foram realizadas no Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP), com valores de 2θ variando de 5 a 35°, através da análise de pós, após a secagem em forno a 60°C por 24 horas. Padrões de difração de raios X (DRX) do grafite e MBG foram obtidos por um difratômetro de raios X (Rigaku D/2500) com radiação Cu K α ($k = 1,541 \text{ \AA}$) (ZHU, *et al.*, 2017).

A análise de FT-IR foi realizada no Laboratório de Tecnologias Limpas, utilizando um espectrômetro Bruker (Tensor 27), da Universidade Federal de Pernambuco. Espectros de

infravermelho com transformada de Fourier foram registrados usando o acessório ATR (Reflexão Total Atenuada), através da análise de pós, após a secagem em forno a 60°C por 24 horas. Os espectrogramas foram adquiridos dentro do intervalo de comprimento de onda de 500 a 4000 cm⁻¹ (TAN, *et al.*, 2017).

Uma vez evidenciada a capacidade de adsorção do corante dos MBG sintetizados, um série de estudos adsortivos foram executados conforme metodologia apresentada na seção posterior.

3.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

O estudo adsortivo observou os fatores que influenciam o processo, tais como os efeitos do pH inicial e a temperatura. Uma vez determinada a eficiência do processo adsortivo, foram conduzidos estudos cinéticos, de equilíbrio e avaliação termodinâmica da adsorção. Uma metodologia para avaliar a capacidade de reuso do material foi testada, além de cálculos que estimaram o custo de produção do MBG em escala laboratorial.

3.3.1 Ensaio adsortivos

Os ensaios adsortivos em banho finito foram realizados com volume de 25 mL da solução de corante em erlenmeyer de 120 mL de capacidade. O adsorvente foi dosado em 400 µL (10 mg de adsorvente) e a agitação do sistema foi ajustada para 300 rpm. Após o tempo determinado de contato, as fases foram separadas por filtro hidrofóbico de politetrafluoretileno (PTFE) da marca Chromafil® Xtra, 0,25 µm.

A curva analítica para quantificação da concentração de AM foi construída em 664 nm. A eficiência do processo adsortivo (*e*) foi calculada segundo a Equação 29:

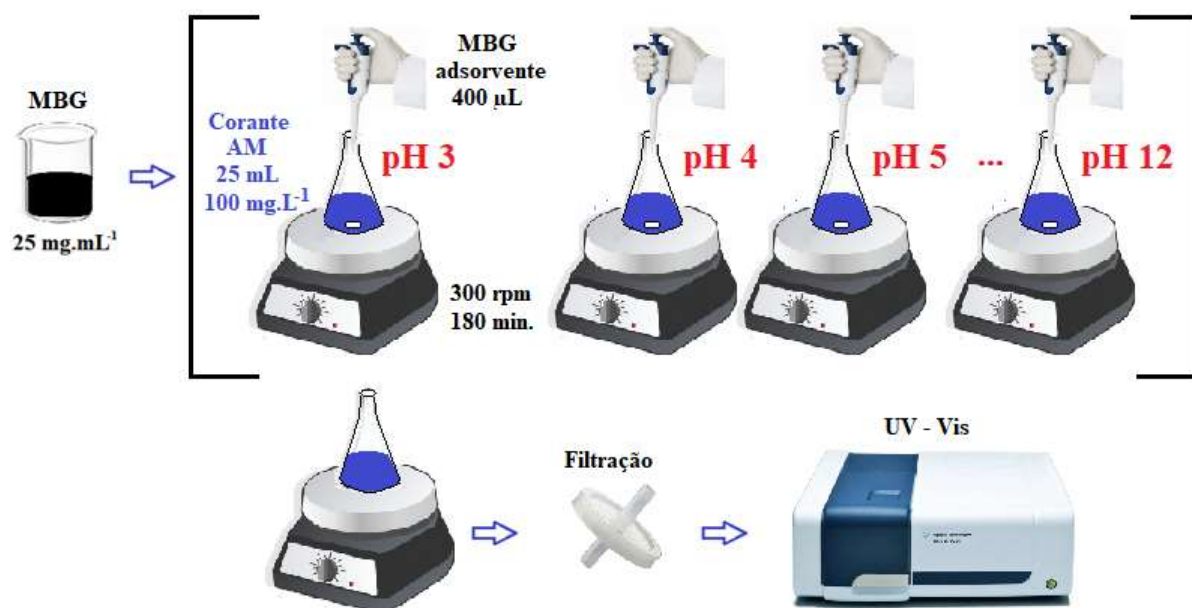
$$e = \frac{(Ca_0 - Ca)}{Ca_0} \times 100\% \quad (29)$$

Onde *Ca*₀ é a concentração inicial do corante em mg.L⁻¹; *Ca*, concentração final do corante em mg.L⁻¹. Inicialmente, os estudos da influencia de pH e temperatura do processo adsortivo foram conduzidos e descritos conforme seção 3.3.2 e 3.3.3.

3.3.2 Influência do pH inicial sobre o processo adsortivo

Para avaliar o efeito do pH inicial sobre a eficiência do processo adsortivo foram preparadas dez soluções a diferentes pH, correspondente a faixa entre 3 e 12. A Figura 15 resume graficamente o procedimento experimental.

Figura 15 – Esquema experimental para avaliar a influência do pH sobre a remoção de AM.



Fonte: o Autor (2019).

As soluções foram ajustadas com soluções de H₂SO₄ e NaOH, ambas a 0,1 M. Os ensaios foram conduzidos de acordo com a metodologia descrita na seção 3.3.1. O tempo de contato dos ensaios foi de 300 minutos, a 25 ± 1 °C. A eficiência de remoção de cor das soluções, Equação 29, foi usada para avaliar o desempenho do experimento.

Uma vez determinado a faixa de pH de maior eficiência, um estudo sobre a influência da temperatura foi realizado.

3.3.3 Influência da temperatura sobre o processo adsortivo

O estudo para avaliar a influência da temperatura foi determinado sobre três ensaios adsortivos realizados em triplicata. Cada ensaio foi realizado nas temperaturas 30, 45 e 60°C e o procedimento adsortivo seguiu conforme descreve a seção 3.3.1. O pH das soluções foi ajustado para 11 e as amostras foram agitadas sob um ambiente isotérmico, com variação de ±

1°C, em uma câmara incubadora, modelo MA410 Marconi, com agitação orbital de 300 rpm. A Figura 16 ilustra o esquema experimental usado nos ensaios adsorptivos.

Figura 16 - Esquema experimental para avaliar a influência da temperatura sobre a remoção de AM.



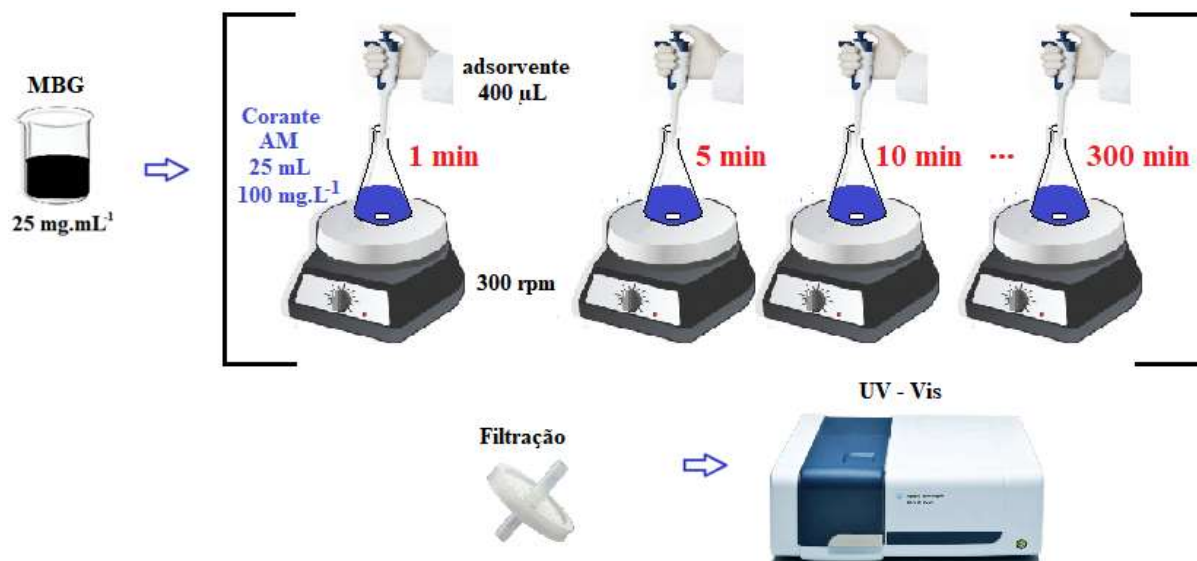
Fonte: o Autor (2019).

Uma vez experimentados os fatores que influenciam o processo de adsorção nas seções anteriores, o estudo adsorptivo prosseguiu com a avaliação cinética da remoção de cor das soluções.

3.3.4 Cinética de Adsorção

Para estimar o tempo de equilíbrio foram preparados onze ensaios adsorptivos conforme procedimento descrito na seção 3.3.1. O pH inicial 11 foi ajustado, a temperatura do sistema foi de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. A interrupção do processo adsorptivo foi pré-estabelecido em intervalos de 1 a 300 minutos. O esquema experimental executado está descrito conforme Figura 17.

Figura 17 - Esquema experimental para avaliar a influência do tempo sobre a remoção de AM.



Fonte: o Autor (2019).

Após o procedimento de separação das fases e determinação da concentração final do corante, os dados foram ajustados segundo os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. O coeficiente de determinação (R^2) foi o critério usado para observar a qualidade do ajuste e o parâmetro qui-quadrado (χ^2) usado para avaliar o resíduo entre os dados experimentais e os valores previstos pelos modelos (MOLUGARAM, *et al.*, 2017). O χ^2 pode ser representado pela Equação 30.

$$\chi^2 = \sum \left[\frac{(q_e - q_c)^2}{q_c} \right] \quad (30)$$

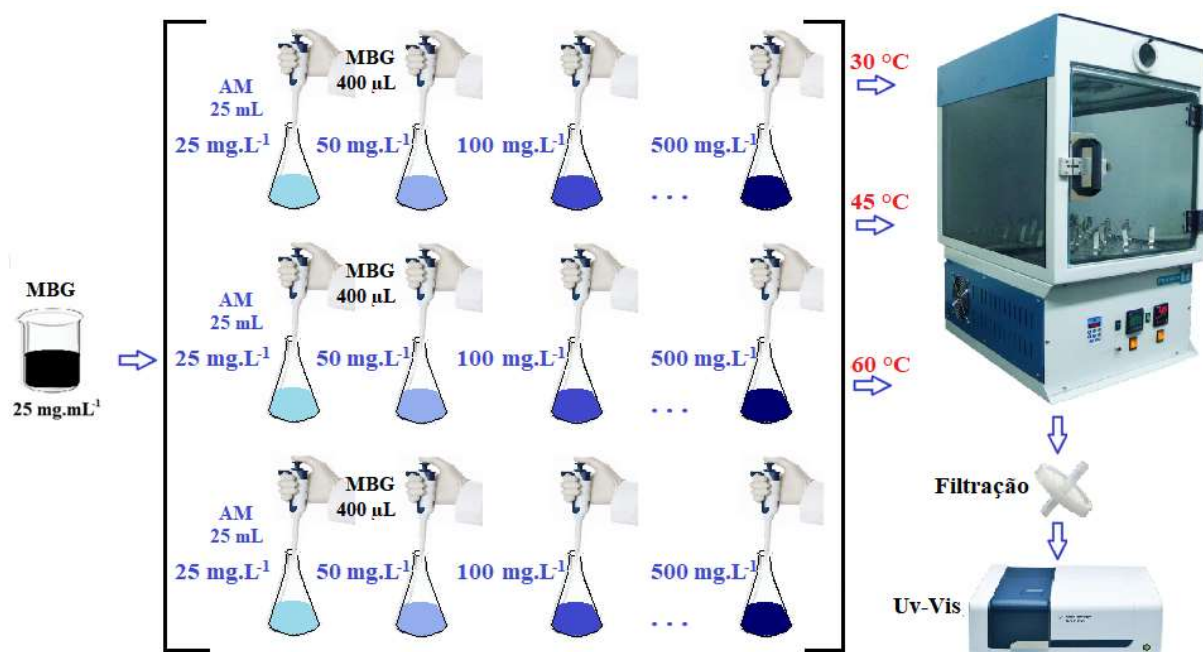
Onde, q_e é a capacidade de adsorção do experimento em mg.g⁻¹ e q_c é a capacidade de adsorção calculado de acordo com o modelo, em mg.g⁻¹. Um pequeno valor de χ^2 indica que os valores estimados pelo modelo estão relativamente próximos aos valores experimentais.

Uma vez conhecido o comportamento cinético do sistema MBG-AM e estabelecido o tempo de equilíbrio, a próxima etapa foi a experimentação dos ensaios de equilíbrio isotérmico.

3.3.5 Isotermas de Adsorção

Os ensaios de equilíbrio foram obtidos variando-se as concentrações iniciais das soluções de AM em 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400 e 500 mg.L⁻¹. O esquema da Figura 18 resume graficamente o experimento.

Figura 18 – Resumo esquemático dos ensaios isotérmicos sobre AM.



Fonte: o Autor (2019).

O procedimento adsortivo dos ensaios foi executado conforme item 3.3.1. O pH inicial da solução foi ajustado para 11. As amostras foram acondicionadas em uma câmara incubadora com agitação orbital, marca Marconi, modelo MA410, com agitação de 300 rpm durante 180 minutos. O experimento foi planejado para obter três isotermas nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C. Após o procedimento de separação das fases e leitura da concentração de equilíbrio, os dados foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.

Conforme o procedimento cinético, o R^2 e χ^2 foram os critérios usados para avaliar o ajuste dos modelos. Os parâmetros termodinâmicos do processo foram obtidos a partir dos experimentos nas três temperaturas investigadas. Ao final dos ensaios de equilíbrio, os dados termodinâmicos foram estimados de acordo com o procedimento realizado na seção seguinte.

3.3.6 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos estudados incluem mudança de entalpia (ΔH° em kJ.mol^{-1}), variação da energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ.mol^{-1}) e entropia (ΔS° , $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Tais parâmetros frequentemente são calculados a partir das Equações 31, 32 e 33:

$$\ln K_a = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (31)$$

$$K_a = \frac{q_e}{C_e} \quad (32)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (33)$$

Onde T é a temperatura do sistema em Kelvin, K_a é a constante de equilíbrio de adsorção e R, é a constante universal dos gases (ΔH°) e (ΔS°) foram calculadas a partir da inclinação e interceptação do gráfico de $\ln q_e/C_e \times 1/T$. O valor da energia livre de Gibbs (ΔG°) foi calculado a partir da Equação 33.

3.3.7 Estudo de reciclo do MBG

Um estudo para avaliar a capacidade de reuso do MBG após ciclos de adsorção sobre AM foi adaptado de Qi *et al.* (2017). O reciclo consistiu em submeter 100 mg de MBG em 1000 mL de solução de AM a 100 mg.L^{-1} . O processo de adsorção do corante foi assistido por banho ultrassônico a $30^\circ \text{C} \pm 1^\circ \text{C}$, durante 30 minutos. Após o processo adsortivo, procedeu-se a separação das fases por centrifugação a 3600 rpm durante 5 minutos. O sólido residual impregnado com corante foi misturado a 50 mL de etanol e submetido a banho ultrassônico durante 30 minutos. Ao final do processo, a mistura AM-etanol foi separado da fase sólida por centrifugação a 3600 rpm durante 5 minutos.

O processo de lavagem do sólido residual por etanol em banho ultrassônico foi repetido quatro vezes e finalmente submetido a secagem em estufa a temperatura de $60 \pm 1^\circ \text{C}$ durante 24 horas. Dessa forma, concluíra-se a primeira etapa de reciclo do material. O

processo repetido por cinco ciclos, onde a eficiência de remoção do corante foi avaliada. A Figura 19 ilustra o procedimento experimental realizado.

Figura 19 - Esquema experimental para avaliar a viabilidade de reuso do MBG.



Fonte: o Autor (2019).

Uma vez determinado potencial de reuso do material adsorvente, a próxima seção estima o custo de produção do MBG sintetizado via esfoliação eletroquímica.

3.3.8 Custo de produção do MBG

Avaliar a sustentabilidade ambiental é um importante critério no desenvolvimento de novos produtos, assim como a estimativa do custo de produção. Portanto, a análise do custo econômico do MBG obtida por meio da síntese eletroquímica foi comparada com outra amostra do MBG obtida usando uma versão modificada do método tradicional de Hummers. Nesta avaliação, foram considerados os custos de energia e reagentes usados para ambos os métodos, representados pelas Equações 34 e 35, respectivamente.

$$C_{energia} = x \left(\frac{P t_s}{10^3} \right) \quad (34)$$

$$C_{Reagente} = y \left(\frac{m}{10^6} \right) \quad (35)$$

Para calcular o custo de energia (C_{energia}), x é o custo da energia elétrica no estado de Pernambuco (Brasil) na área industrial (0,17 US \$/kWh); P é a potência do equipamento (W) e t_s é o tempo gasto durante a síntese em horas.

Para calcular o custo com reagentes ($C_{\text{reagentes}}$), os valores requeridos estão organizados na Tabela 4, sendo y o preço dos reagentes no mercado internacional (US \$/tonelada métrica) e m , a massa necessária para produzir cada amostra.

Tabela 4 - Dados utilizados como referência para análise de custo do método de Hummers modificado e síntese eletroquímica para produção de MBG.

Método	Reagente	Quantidade por síntese (g)	Preço médio (US\$/ton)
Hummers	H ₂ SO ₄ P.A.	45,87	275
	Grafite de pureza 99%	1,00	1000
	KMnO ₄ P.A.	3,00	2300
	H ₂ O ₂ 30%	11,10	500
	HCl P.A.	2,87	165,5
Eletroquímico	Citrato de sódio P.A.	2,06	800
	Eletrodo grafitico	3,03	1000

É importante mencionar que os métodos para obtenção de MBG têm rendimentos diferentes. No método de Hummers, o rendimento obtido após um lote é de aproximadamente 3g de GO; enquanto no presente estudo, aplicando o método eletroquímico, o rendimento do MBG obtido ao final da síntese foi de 1g.

A próxima seção descreve os procedimentos experimentais usados para o tratamento de efluente têxtil no processo adsorativo utilizando MBG sintetizado.

3.4 TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL

O efluente usado no estudo foi cedido pela Lavanderia Nossa Senhora do Carmo, na cidade de Caruaru-PE. Aproximadamente 10 litros do efluente bruto foram coletados, tendo o mesmo passado por sistema de gradeamento e tanque de equalização na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da empresa. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em freezers a 5 °C.

Inicialmente, o efluente bruto foi caracterizado de acordo a metodologia proposta pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (American Public Health Association, 1999). Foram feitas análises cloretos, alcalinidade, acidez, DQO, pH, cor aparente, turbidez, condutividade, sulfatos.

Após a caracterização do efluente bruto um estudo cinético foi realizado e descrito conforme próxima seção.

3.4.1 Tratamento de efluente têxtil por MBG

O efluente têxtil foi submetido ao tratamento adsortivo e cinco amostras foram observadas em função do tempo de tratamento. Cada amostra continha 50 mL do efluente, a temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, sob agitação constante de 300 rpm. Doses de 400 μL de MBG (10 mg) foram transferidas as amostras e deixadas em contato por intervalos de 10, 20, 40, 80 e 160 minutos. Decorrido o tempo determinado, cada amostra foi centrifugada a 3600 rpm por 5 minutos. Os parâmetros de qualidade monitorados durante o ensaio cinético foram a DQO, Turbidez e cor.

Após o tratamento adsortivo com a suspensão de MBG, experimentos de oxidação eletroquímica utilizando amostras de efluente têxtil como eletrólito foram elaborados. Neste caso, o objetivo foi verificar, além do tratamento efetivo da amostra de efluente, a formação do material esfoliado a partir das barras de grafites. O processo eletrolítico é detalhado na seção seguinte.

3.4.2 Oxidação eletroquímica de efluente têxtil e formação de material esfoliado *in situ*

O experimento foi realizado em uma célula eletrolítica cilíndrica de 250 mL de capacidade, com eletrodos de grafite usados como cátodo e ânodo (70 mm de altura e 2 mm de diâmetro) separados a uma distância de 10 mm. Uma diferença de potencial constante de 10 V foi aplicada por uma fonte de alimentação da marca CIDPE[®], modelo EQ30C, onde a inversão da polaridade foi realizada a cada 10 minutos. O sistema foi agitado magneticamente para evitar concentrações de compostos e gradientes de pH dentro do reator. Não foi necessária a adição de sais de cloro e sulfato para auxiliar o processo de oxidação.

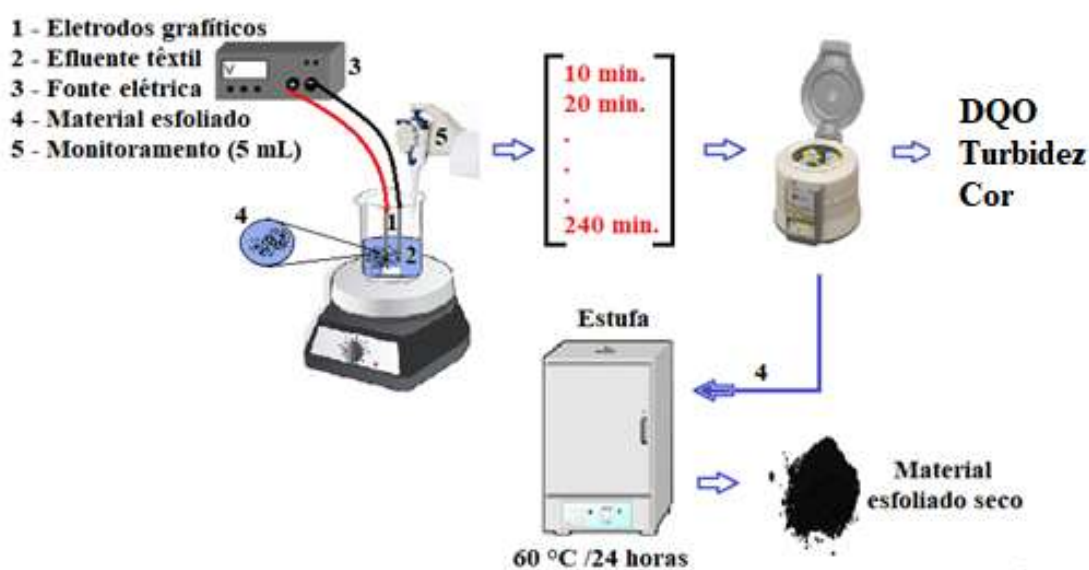
Alíquotas do efluente foram retiradas da célula durante o processo de OE no intervalo de tempo compreendido entre 10 e 140 minutos (RIVERA, *et al.*, 2011). O experimento foi

realizado em triplicata e o parâmetro de qualidade do efluente monitorado foi DQO, turbidez e cor. Ao final do processo, o sólido resultante da esfoliação foi centrifugado a 3600 rpm por 5 minutos e seco em estufa a 60°C por 24 horas, enviado a ensaios de caracterização.

Testes de adsorção do material esfoliado foram conduzidos com AM para avaliar a capacidade adsorptiva do sólido formado, conforme seção 3.3.1.

A Figura 20 ilustra o processo de tratamento por OE.

Figura 20 – Esquema de OE para tratamento do efluente têxtil e formação de material esfoliado.



Fonte: o Autor (2019).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ESFOLIAÇÃO

O processo eletroquímico de esfoliação sofreu influência das variáveis operacionais escolhidas para o estudo: concentração, tipo de eletrólito, e tempo de banho ultrassônico, os quais foram selecionados como efeitos para avaliar o desempenho adsorptivo do material formado sobre a remoção de cor de soluções de AM.

A Tabela 5 apresenta os resultados do estudo planejado e apresenta a capacidade de adsorção de cada material sintetizado.

Tabela 5 – Resultados do estudo planejado com citrato e ferrato (VI).

Ensaio	Tempo de banho Ultrassônico (min.)	Citrato (M)	*q(mg.g ⁻¹)	Tempo de banho Ultrassônico (min.)	Ferrato (M)	*q(mg.g ⁻¹)
1	0	0,02	173 ± 11	0	0,02	139 ± 14
2	0	0,18	202 ± 13	0	0,18	168 ± 16
3	90	0,02	183 ± 12	90	0,02	141 ± 12
4	90	0,18	244 ± 4	90	0,18	157 ± 18
5	45	0,10	240 ± 6	45	0,10	152 ± 20

* Valores médios para capacidade de adsorção sobre AM e intervalos de confiança com 95% de certeza.

De maneira geral, o material sintetizado pela via eletroquímica, usando o citrato de sódio como eletrólito, produziu um adsorvente mais eficiente, removendo em média $83,20 \pm 6,70$ % da cor das soluções de AM, contra $60,41 \pm 2,74$ % de eficiência média alcançada pela síntese via íons ferrato (VI). A capacidade de adsorção média estimada do material produzido via síntese eletroquímica por citrato foi de 208 mg.g^{-1} , contra 151 mg.g^{-1} observados do adsorvente sintetizado via ferrato (VI). Tais capacidades de adsorção foram maiores que a estimada pelo modelo de Langmuir para o sistema adsorptivo grafite/AM, que são reportados variando $q_{\text{max}} = 12,99$ a 32 mg.g^{-1} (ABBAZ, *et al.*, 2014; YAN, *et al.*, 2014).

Não existiu diferença estatística entre as capacidades de adsorção estimadas para o adsorvente sintetizado via ferrato (VI) dentro da faixa experimental investigada (ensaios 1 a 5, Tabela 5). No entanto, o material produzido via citrato teve maiores rendimentos quando o mesmo foi sintetizado a partir 0,1 M (ensaios 2, 4 e 5 da Tabela 5), tal fato pode estar

associado ao aumento do grau de esfoliação associado a maiores níveis concentração do sal no processo eletrolítico. Efeito semelhante foi observado por Parvez *et al.* (2015) quando atingiram maiores rendimentos de esfoliação de MBG sintetizado via eletroquímica usando NaOH a 3M como eletrólito.

O tempo de banho ultrassônico mostrou evidências de influência significativa no processo de síntese do material via citrato, fato observado nos ensaios 2 e 4 da Tabela 5. O aumento do tempo de banho ultrassônico, mantendo-se a mesma concentração de eletrólito (0,18M), foi capaz de aumentar aproximadamente 20 % da capacidade de adsorção do sólido sintetizado e produzir uma suspensão de MBG mais estável quando comparados com os ensaios que não foram sonicados.

Um trabalho desenvolvido por HTWE *et al.* (2019) comparou produção de MBG esfoliados eletroquímica com diferentes tipos de eletrólitos, investigando o tempo de banho ultrassônica após o processo de esfoliação anódica. Os resultados relataram que 45 minutos de sonicação foi capaz de aumentar a estabilidade e a qualidade da nanopartícula produzida quando H₂SO₄ foi usado como eletrólito.

Nesse estudo, 45 minutos de banho ultrassônico, por ocasião da troca de cada par de eletrodos, foi capaz de produzir um material com a maior capacidade de adsorção, em uma concentração de 0,1M de citrato de sódio.

Dessa forma, observando a capacidade de adsorção sobre AM do ensaio 5, se considerou o material produzido a partir deste ensaio como material adsorvente usado ao longo do desenvolvimento deste estudo.

A próxima seção discute os resultados da caracterização do material selecionado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

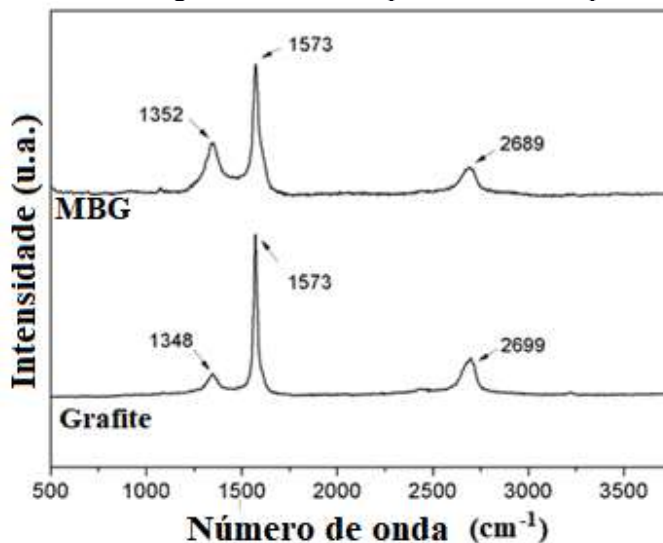
Os resultados das caracterizações da Espectroscopia Raman são dados pela Figura 21. Como observado, os espectros Raman apresentam as bandas D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), G (1573 cm^{-1}) e G' ($\sim 2690\text{ cm}^{-1}$).

Após o procedimento eletroquímico, observou-se um aumento na intensidade da banda D (PENG, *et al.*, 2016a; PENG, *et al.*, 2016b; PENG, *et al.*, 2016c; MEHL, *et al.*, 2014), evidenciando o aumento do número de defeitos, tais como bordas e grupos funcionais

possivelmente presentes no material esfoliado, levando a um pico D mais proeminente (HOSSAIN e WANG, 2016; HTWE, *et al.*, 2019).

A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), normalmente usadas para avaliar a extensão dos defeitos presentes no MBG foi calculada em aproximadamente 0,40.

Figura 21 - Espectro Raman do grafite e do MBG produzido eletroquimicamente via citrato.



Fonte: o Autor (2019).

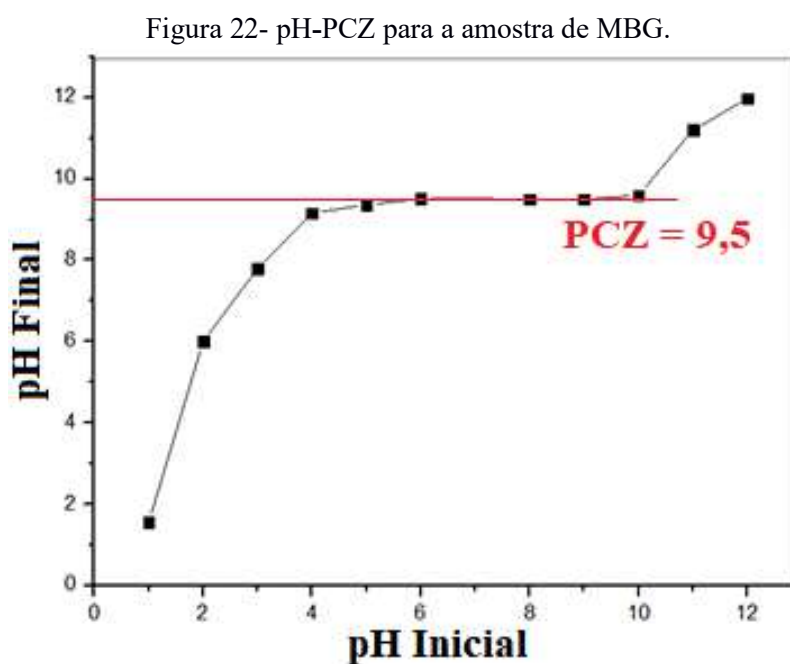
A Tabela 6 compara o valor da razão (I_D/I_G) obtido nesse trabalho com outros materiais, produzidos por diferentes processos eletroquímicos.

Tabela 6 – Valores da razão I_D/I_G para MBG sintetizado eletroquimicamente.

Eletrólito	I_D/I_G	Referência
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,67	(HOSSAIN e WANG, 2016)
Citrato de sódio	0,40	(Este estudo)
H_2SO_4 e H_3PO_4	0,83	(HTWE, <i>et al.</i> , 2019)
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$	0,84	(JIBRAEL e MOHAMMED, 2016)
Tensoativo	0,20	(TIWARI, <i>et al.</i> , 2017)

O valor obtido é menor que os valores médios relatados para OG produzido pelo método de Hummers (1958) (1,1 ~1,4), embora ainda seja uma indicação de que houve um aumento na desordem reticular após a esfoliação do grafite (ARAÚJO, *et al.*, 2018a; MEHL, *et al.*, 2014). Dessa forma, estima-se que os MBG esfoliados eletroquimicamente apresentam relativamente uma menor densidade defeitos que os materiais sintetizados pelo método oxidação química (BUGLIONE, *et al.*, 2012). No caso do adsorvente sintetizado via citrato, obteve-se a razão I_D/I_G coerente com os valores reportados para MBG sintetizados eletroquimicamente, conforme enumera a Tabela 6.

A Figura 22 ilustra relação observada entre os valores de pH inicial e final do experimento dos onze pontos para determinação de do pH-PCZ.



Fonte: o Autor (2019).

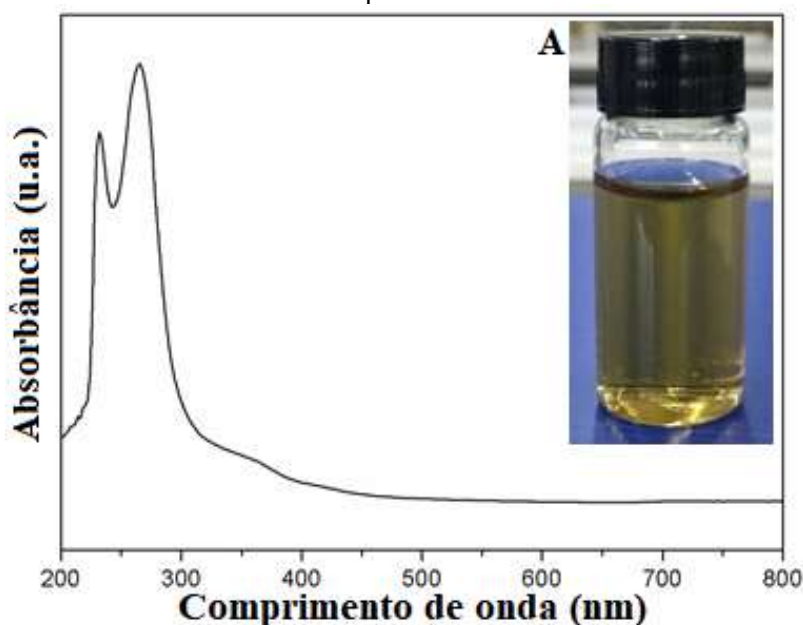
O pH no qual a superfície do MBG sintetizado apresentou carga elétrica nula foi determinado e estimado em 9,5. Assim, caso o MBG sintetizado entre em contato com uma solução de pH inicial abaixo do seu pH-PCZ (pH inicial abaixo da linha vermelha, Figura 22), sua superfície torna-se carregada positivamente e uma maior tendência na adsorção de ânions pode ser observada. Por outro lado, soluções aquosas com um pH inicial maior que o pH-PCZ

(pH inicial acima da linha vermelha, Figura 22), carrega negativamente sua superfície, neste caso, cátions são preferencialmente adsorvidos (DEOLIN, *et al.*, 2013).

O valor encontrado do pH-PCZ para MBG sintetizado eletroquimicamente difere de valores relatados na literatura para MBG e MBG funcionalizados, todos sintetizados pelo método de Hummer (1958) ou modificações, onde os valores se encontram na faixa de pH entre 3 a 7,5 (BIAN, *et al.*, 2015; CUI, *et al.*, 2015; FANG, *et al.*, 2014; SITKO, *et al.*, 2013; PENG, *et al.*, 2013; ZONG, *et al.*, 2013; ZUCCARO, *et al.*, 2015). No entanto, não foram encontrados valores de pH-PCZ para MBG esfoliado eletroquimicamente.

O resultado da caracterização por espectroscopia UV-Vis pode ser visto na Figura 23. Um pico de absorção observado em aproximadamente 230 nm pode ser visualizado e está associado às transições $\pi-\pi^*$ nas ligações C-C e C=O do MBG. O segundo e mais proeminente pico, próximo a 270 nm, está associado ao baixo grau de oxidação da amostra (ARAÚJO, *et al.*, 2018a; CUONG, *et al.*, 2010). Picos entre 260-270 nm são comumente encontrados em amostras OGr e grafite (KUMAR e PATTAMMATTEL, 2017). Portanto, os espectros de UV-Vis podem indicar a presença de MBG pouco oxidado na amostra, ainda que suspensão do material tenha apresentado cor característica de MBG oxidado (Figura 23 - A).

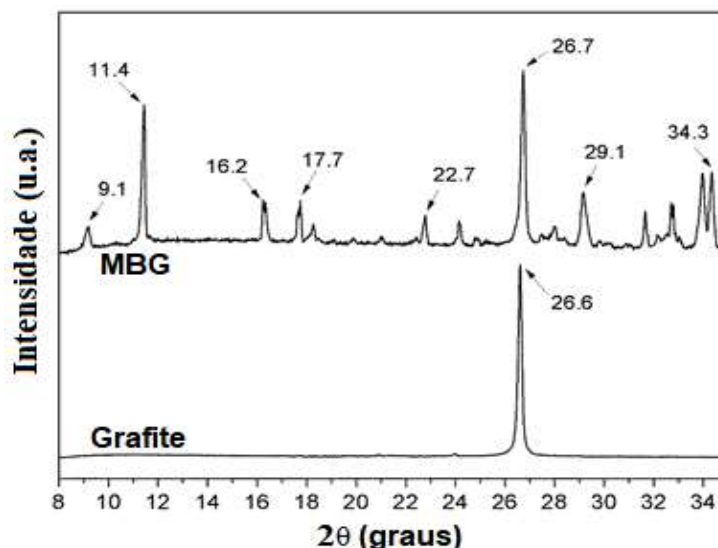
Figura 23 - Espectro UV-vis do MBG sintetizado eletroquimicamente. A - Suspensão de MBG sintetizado eletroquimicamente via citrato.



Fonte: o Autor (2019).

O difratogramas de raios X do grafite em pó e MBG sintetizado foram analisados na Figura 24.

Figura 24 - Difratogramas de raios X do grafite e MBG sintetizado via citrato.



Fonte: o Autor (2019).

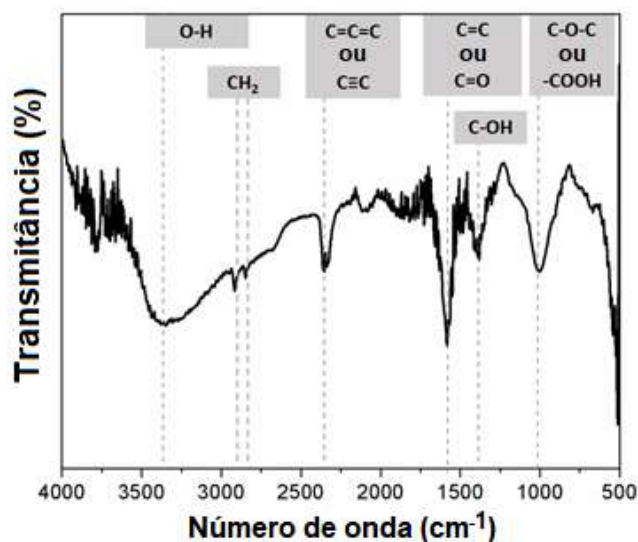
Os padrões de DRX normalizados mostram os picos próximos de $2\theta = 9, 11$ e $16-17^\circ$, provavelmente indicando a presença de minerais de silicato (estruturas contendo Si-O, como caulinita) (PENG, *et al.*, 2016a). Na amostra de MBG, o pico próximo a $2\theta = 23^\circ$ é relativo à presença de minerais de quartzo polimórficos; como os picos entre $2\theta = 29$ e 35° na amostra de MBG poderiam ser devidos a minerais à base de silicato e cálcio (KUMAR e BHARGAVA, 2016; FILHO, *et al.*, 2017; FU, *et al.*, 2017).

Os picos próximos a $2\theta = 26,7^\circ$ em ambas as amostras estão relacionados à presença de grafite não esfoliado (KUMAR e BHARGAVA, 2016). Comparando os dois padrões, é possível observar um pico próximo de $2\theta = 11,4^\circ$ que se tornou proeminente na amostra de MBG, possivelmente um indicativo do aumento do espaçamento entre camadas de nano partículas de grafite, ocasionado após o processo de esfoliação (ARAÚJO, *et al.*, 2018a). Possivelmente, o espaçamento inter-camadas obtido após a síntese eletroquímica (7,90 nm) foi promovido pela intercalação do citrato de sódio entre as camadas gráficas, auxiliando no processo de esfoliação do eletrodo e subsequente produção de MBG (FU, *et al.*, 2017).

Todos os picos relacionados a silicatos, quartzo e minerais à base de cálcio estão escondidos na amostra de grafite, provavelmente devido à alta intensidade do pico em $26,6^\circ$,

correspondendo ao plano grafítico de empilhamento basal (002), que pode superar todos os outros picos menos intensos. A Figura 25 mostra o espectro de FT-IR, bem como os correspondentes grupos funcionais característicos de cada número de onda.

Figura 25 - Espectro de FT-IR do MBG sintetizado.



Fonte: o Autor (2019).

Analisando os picos de FT-IR, observa-se uma grande faixa proeminente a 3367 cm^{-1} , característica das vibrações de OH, geralmente atribuída a umidade na amostra. Bandas entre 3000 e 2800 cm^{-1} são derivadas de vibrações de alongamento dos grupos CH_2 e o pico próximo a 1600 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$, assim como pico em 1387 cm^{-1} pode ser devido a vibrações de grupos $\text{C}-\text{OH}$. Além disso, os picos nas proximidades de 2350 cm^{-1} , por outro lado, são normalmente atribuídos a ligações $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, sendo comuns em amostras de grafite e materiais carbonosos em geral. As vibrações características do estiramento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ou $-\text{COOH}$ também são observadas em 1010 cm^{-1} (ARAÚJO, *et al.*, 2018a; COROŞ, *et al.*, 2016; SILVERSTEIN, *et al.*, 2014; WU, *et al.*, 2014). Os grupos funcionais oxigenados presentes na amostra de MBG sugere a ocorrência de certo grau de oxidação do material durante o processo de esfoliação do adsorvente.

Em geral, após analisar todos os resultados das caracterizações foi possível observar um material adsorvente heterogêneo com características de grafite, grafite expandido e material esfoliado com certo grau de oxidação.

4.3 ESTUDO ADSORTIVO

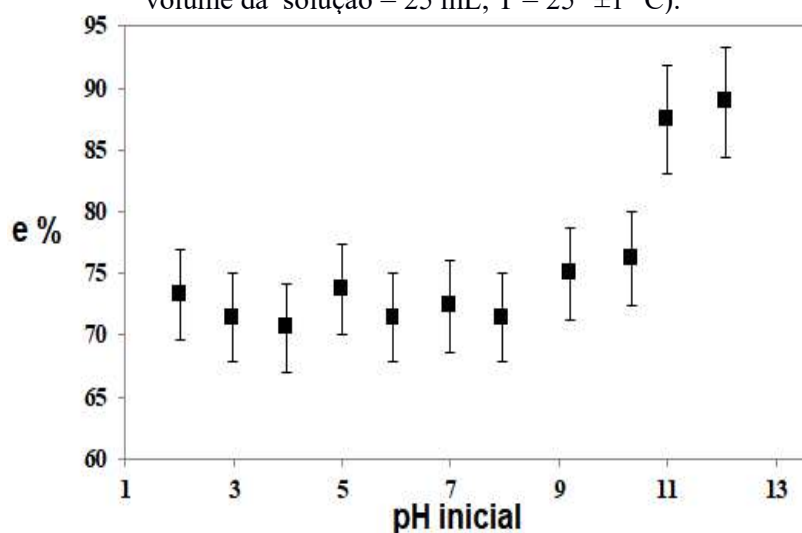
4.3.1 Influência do pH sobre o processo de adsorção

Avaliando a influência do pH inicial das soluções no processo de adsorção, mais especificamente na eficiência de remoção de AM, observou-se que existe uma diferença significativa, com 95% de confiança na eficiência de remoção de cor das soluções dentro da faixa de pH inicial investigado.

A Figura 26 apresenta os resultados da remoção de cor das soluções (e %) em função do pH inicial e a barra de erro representa o intervalo de confiança calculado para o experimento.

Para os experimentos adsortivos realizados com pH inicial acima do pH-PCZ (9,5), houve um aumento da eficiência da remoção de cor em relação aos demais ensaios do experimento. No entanto, esse valor foi significativo em pH 11 e 12, onde a carga eletrostática da superfície do material acima pH-PCZ se torna predominantemente negativa, atraindo com maior eficiência o corante catiônico. Nessa região, a eficiência do processo adsortivo foi superior a 87%.

Figura 26 - Eficiência de remoção de AM em função do pH inicial ($C_{a0} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; MBG = 400 μL ; volume da solução = 25 mL; $T = 25^\circ \pm 1^\circ \text{C}$).



Fonte: o Autor (2019).

Por outro lado, a variação da eficiência de remoção de cor em regiões abaixo do pH-PCZ, não foi significativa, diminuindo em média 13% em relação ao percentual máximo

obtido. Este fato pode ser explicado pela menor interação eletrostática entre a superfície do MBG e o AM, conforme previsto pelas medidas de pH-PZC.

Um estudo desenvolvido por Tang *et al.* (2018) observou a influência do pH inicial sobre a eficiência d do corante sobre OG funcionalizado e reportaram que a adsorção foi mais efetiva em pH 11. Resultados semelhantes foram reportados Chen *et al.* (2017), Ge *et al.* (2016), QI *et al.* (2017), Yang *et al.* (2011) e Yang *et al.* (2019) quando investigaram a influência do pH sobre a remoção do corante.

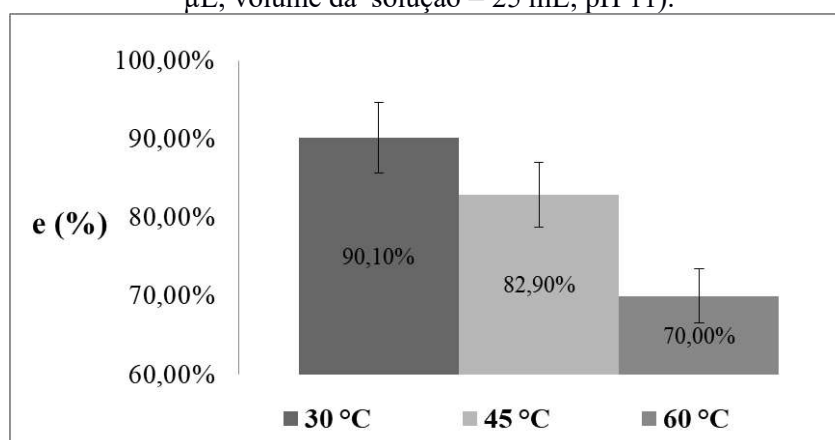
O pH de 11 foi ajustado no preparo das soluções para verificar a influência da temperatura sobre a eficiência do processo adsortivo, tema discutido na próxima seção.

4.3.2 Influência da temperatura sobre o processo de adsorção

Uma correlação negativa foi observada entre a variação de temperatura do sistema e a remoção de cor das soluções. A Figura 27 ilustra a diminuição da eficiência do processo em função do aumento da temperatura do meio.

A adsorção foi mais efetiva e significativa a 30 °C, alcançando mais de 90% de remoção de cor quando comparada com a remoção ocorrida a 60°C. O aumento da temperatura deslocou o equilíbrio no sentido da dessorção e, operacionalmente, torna-se uma vantagem na medida em que níveis mais altos de rendimento adsortivo são alcançados sem a necessidade de fornecer energia sob a forma de calor.

Figura 27 – Eficiência de remoção de AM em função da temperatura. ($Ca_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; MBG = 400 μL ; volume da solução = 25 mL; pH 11).



Fonte: o Autor (2019).

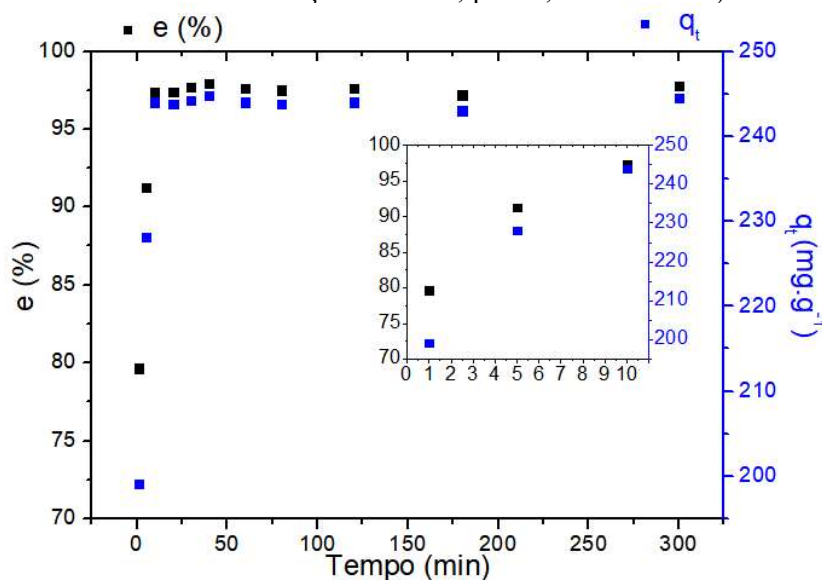
O efeito da temperatura é relatado de forma diversa na literatura. Ding *et al.* (2019) observaram a ação positiva do aumento da temperatura sobre a remoção do corante usando OG. No entanto, o trabalho de Ge *et al.* (2016) relata a capacidade de adsorção do OG diminuir com o incremento da temperatura. O adsorvente foi produzido pelo método de Hummers (1958) e funcionalizado com íon citrato, que resultou no favorecimento do processo adsorativo a temperaturas mais brandas. O processo adsorativo mais eficiente a menores temperaturas, também foi relatado por Yang *et al.* (2011).

4.3.3 Cinética de Adsorção

O estudo cinético mostrou uma rápida remoção do corante sobre MBG. A eficiência (e %) e a capacidade de adsorção no tempo (q_t) é ilustrada na Figura 28.

Nos primeiros cinco minutos observou-se uma remoção superior 90%, após dez minutos de contato, o sistema atingiu o equilíbrio com uma capacidade de adsorção observada de aproximadamente 244 mg.g^{-1} e mais de 97% de remoção de cor. Segundo Yang *et al.* (2011), o equilíbrio adsorativo também foi verificado rapidamente nos primeiros minutos de contato sobre OG com 99% de eficiência (HE, *et al.*, 2018; WEI, *et al.*, 2018).

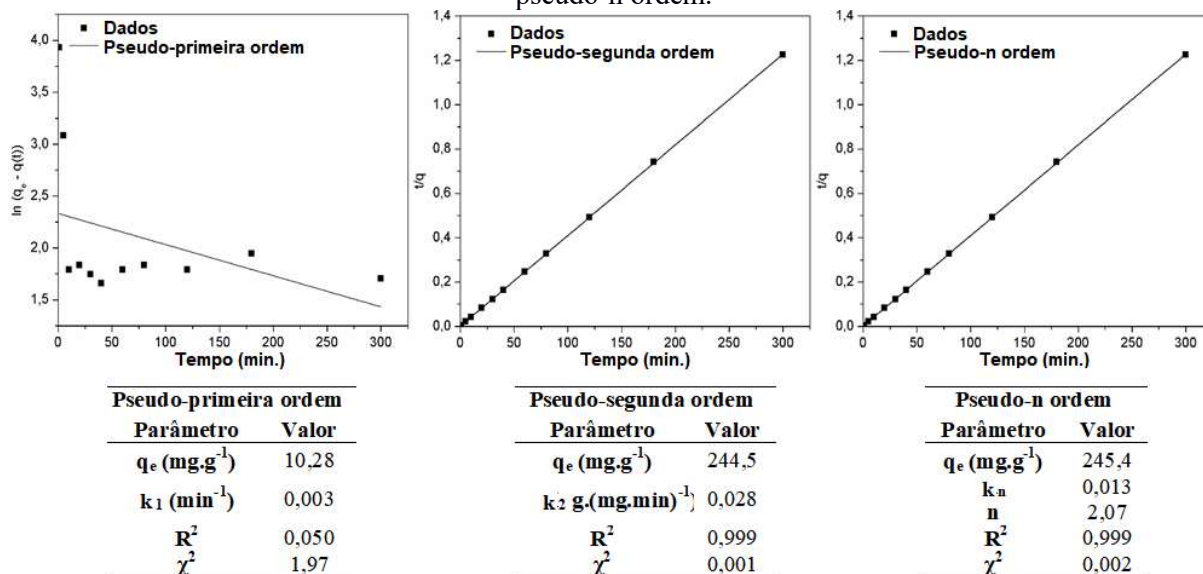
Figura 28 - Eficiência de remoção de AM em função do tempo ($\text{Ca}_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; MBG = $400 \text{ }\mu\text{L}$; volume da solução = 25 mL ; pH 11; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$).



Fonte: o Autor (2019).

De posse dos dados obtidos, foram realizados ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primera, pseudo-segunda e pseudo n-ordem, assim como seus parâmetros estimados, conforme Figura 29.

Figura 29 – Parâmetros estimados pelos modelos cinéticos de pseudo-primera, pseudo-segunda e pseudo-n ordem.



Fonte: o Autor (2019).

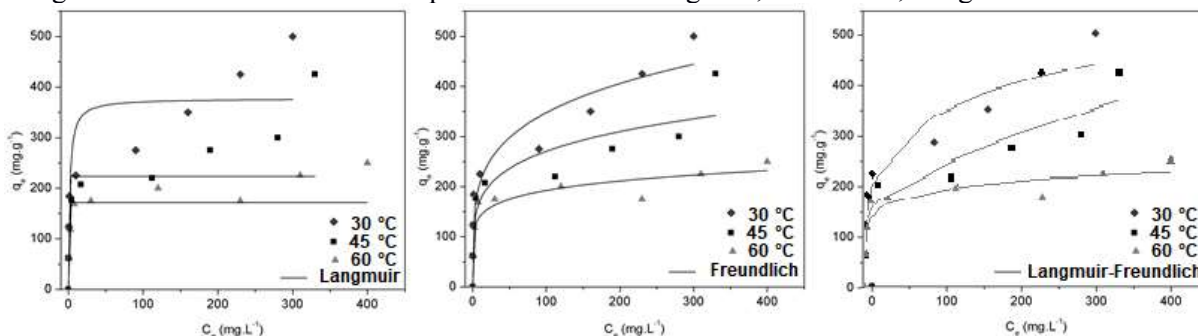
O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, com valor de R^2 acima de 0,999 e menor valor residual em relação ao modelo de pseudo-primera ordem. O ajuste ao modelo de pseudo-n ordem confirmou o valor de ordem $n = 2,07$, R^2 de 0,999 e valor residual coerente ao modelo cinético escolhido. Ambos os modelos foram capazes de prever a capacidade de adsorção no equilíbrio com relativa exatidão e suas constantes de velocidades (k_2 e k_n) apresentaram valores compatíveis com os reportados na literatura (ABD-ELHAMID, *et al.*, 2019). O modelo de pseudo-segunda ordem é frequentemente apresentado como o modelo cinético que melhor representa os dados cinéticos de corantes catiônicos sobre OG.

Parâmetros cinéticos semelhantes foram obtidos por Araujo *et al.* (2018a), Bhattacharyya *et al.* (2018), Li *et al.* (2013b), Konicki *et al.* (2017), Otham *et al.* (2018) e Yang *et al.* (2011). Uma vez conhecido o comportamento cinético do MBG, um estudo sobre as interações OG-AM através de isothermas de adsorção é apresentado na seção seguinte.

4.3.4 Isotermas de Adsorção

O estudo das isotermas de adsorção representa uma forma de conhecer como AM interage com o adsorvente sintetizado (NASRULLAH, *et al.*, 2016). As isotermas de adsorção e os parâmetros obtidos a diferentes temperaturas estão de acordo com a Figura 30.

Figura 30 - Parâmetros estimados pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir e Freundlich.



(°C)	Langmuir			Freundlich			Langmuir e Freundlich			
	k_{LF} (L.mg ⁻¹)	q_{max} (mg.g ⁻¹)	R^2	k_F (L.g ⁻¹)	n	R^2	k_{LF} (L.mg ⁻¹)	q_{max} (mg.g ⁻¹)	R^2	n
30	0,57	371,51	0,78	124,18	4,47	0,93	134	464	0,94	0,12
45	0,48	295,52	0,79	109,83	5,11	0,88	120	370	0,88	0,10
60	0,56	208,84	0,92	103,20	7,40	0,91	102	229	0,92	0,14

Fonte: o Autor (2019).

A adsorção prevista pelo modelo monocamada de Langmuir apresentou os menores valores de R^2 , predizendo um q_{max} (371 mg.g⁻¹) bem inferior àquela observada experimentalmente à temperatura de 30°C (500 mg.g⁻¹). No entanto, o modelo de multicamadas de Freundlich apresentou maiores valores de R^2 . Neste modelo, os valores de n das isotermas de Freundlich foram todos $n > 2$, indicando que o MBG eletroquimicamente produzido de fato apresenta grande afinidade com o MB. Segundo Yang *et al.* (2011), o parâmetro n sugere a favorabilidade do processo de adsorção. Além disso, valores $1/n$ próximos a 0 sugeriram que a superfície do adsorvente é heterogênea. Dessa forma, observa-se que o modelo de múltiplas camadas de Freundlich melhor representou os dados de equilíbrio.

Muitos trabalhos na literatura relatam que a adsorção de AM sobre o OG se ajusta melhor às isotermas de Langmuir (ABD-ELHAMID, *et al.*, 2019; DING, *et al.*, 2019; FRAGA, *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2013; PENG, *et al.*, 2016c; RAMESHA *et al.*, 2011; REN, *et al.*, 2018; TU, *et al.*, 2018; WANG, *et al.*, 2018; YANG, *et al.*, 2013; ZHANG, *et al.* 2011).

No entanto, Araújo *et al.* (2018b), Bian *et al.* (2015), Chen *et al.* (2013), Leng *et al.* (2012), Minitha *et al.* (2017), Yang *et al.* (2011) e WU *et al.*, 2014, relataram que a adsorção de compostos catiônicos também pode ocorrer com a formação de multicamadas.

Dessa forma, o modelo de Langmuir-Freundlich que combina as características das duas isotermas e foi ajustado aos dados mostrando valores de R^2 semelhantes aos obtidos pelo modelo de Freundlich e ainda previu uma capacidade de adsorção máxima de 464 mg.g^{-1} a 30°C .

A Tabela 7 apresenta dados reportados para a capacidade de adsorção de diversos trabalhos que utilizaram OG como base para produção de materiais adsorventes na remoção de AM.

Nota-se que o MBG eletroquimicamente sintetizado apresentou valores compatíveis de q_{max} quando comparado ao OG produzido pelo método de Hummers (1958) e carvão ativado de biomassa.

O valor da capacidade de adsorção máxima experimental para o MBG foi de 500 mg.g^{-1} , compatível com o resultado reportado por Xue *et al.* (2017), no qual sintetizaram MBG por esfoliação eletroquímica usando sais de sulfato em placas de grafite e o modelo de Langmuir previu uma capacidade de adsorção máxima de $511,70 \text{ mg.g}^{-1}$.

O MBG sintetizado eletroquimicamente apresentou mais que o triplo da capacidade de adsorção que OGr, tal efeito está relacionado ao grau de oxidação alcançado pelo material (MINITHA, *et al.*, 2017).

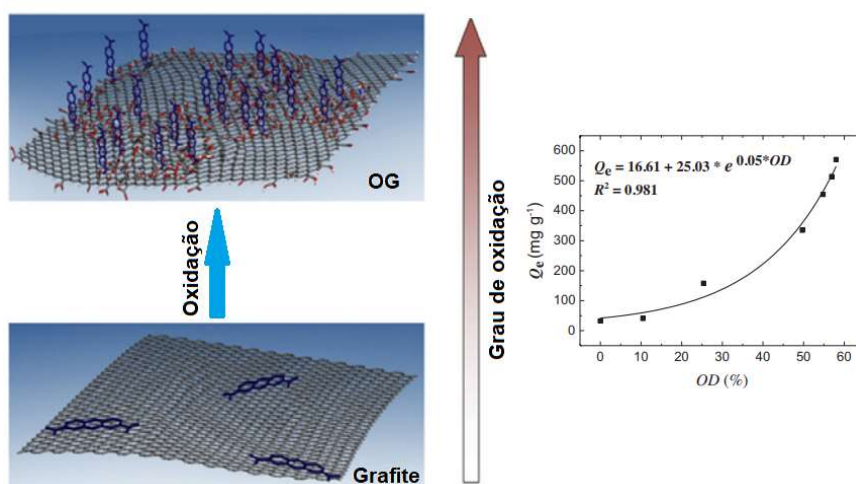
Tabela 7 - Comparação das principais conclusões com trabalhos anteriores que aplicaram materiais carbonosos para remover AM.

Adsorvente	$q_{\text{max}} (\text{mg.g}^{-1})$	Referência
MBG sintetizado eletroquimicamente	464,00	Estudo atual
Grafeno sintetizado eletroquimicamente	511,70	(XUE, <i>et al.</i> , 2017)
OGr via método de Hummers modificado	149,90	(MINITHA, <i>et al.</i> , 2017)
OG via método de Hummers modificado	530,00	(ARAÚJO, <i>et al.</i> , 2018a)

OG via método de Hummers modificado	379,80	(DING, <i>et al.</i> , 2019)
Aerogel de OG via método de Hummers modificado	480,76	(TU, <i>et al.</i> , 2019)
Aerogel de OG via método de Hummers modificado	416,67	(ZAMANI e TABRIZI, 2015)
Aerogel de OG via método de Hummers modificado	207,80	(CHEN, <i>et al.</i> , 2018)
Carvão ativado de biomassa	454,20	(HAMEED, <i>et al.</i> , 2007a)
Carvão ativado de biomassa	333,33	(GHANI, <i>et al.</i> , 2013)

Yan *et al.* (2014), ao estudarem o efeito do grau de oxidação do OG na adsorção de AM, verificaram que o mecanismo de adsorção muda de Freundlich para Langmuir à medida que o nível de oxidação da amostra aumenta. Isso pode ser atribuído ao maior grau de esfoliação dos planos de carbono e sítios ativos oxigenados (Figura 31).

Figura 31 – Representação da interação π - π predominante na interação do grafite-AM e a interação eletrostática predominante entre OG-AM.



Fonte: adaptado de Yan *et al* (2014).

Com efeito, a adição de sítios ativos oxigenados durante o processo síntese de MBG modifica a característica do plano da ligação entre o adsorvente e o corante (Figura 31). Em MBG pouco oxidados, tais como grafite e OGr, a interação predominante entre a superfície do

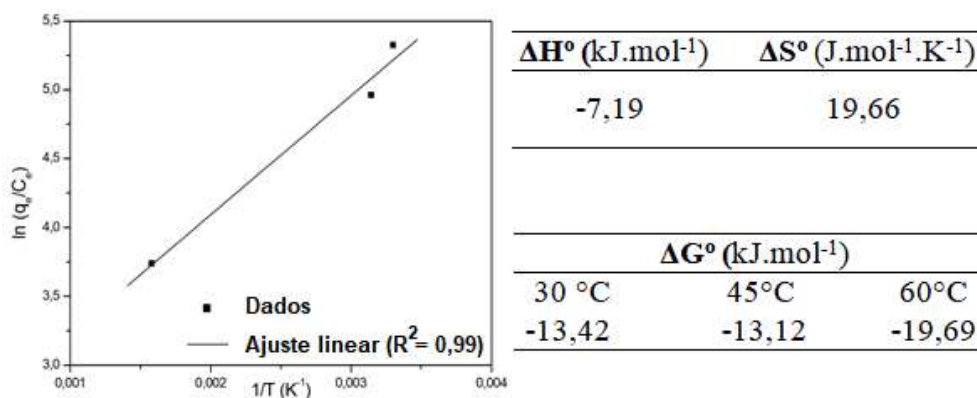
adsorvente e o corante se dá através de um empilhamento paralelo e característico da interação π - π (MINITHA, *et al.*, 2017;).

A medida que o grau de oxidação aumenta, predomina-se as interações eletrostáticas que modificam ortogonalmente o plano da ligação MBG-AM (Figura 31). Nesse caso, a interação observada entre o grupo $=N^+H$ (dipolo positivo da molécula de AM) e os grupos funcionais oxigenados do MBG e observados na análise de FT-IR (dipolo negativo), resultaram no aumento da capacidade adsorção do corante (MOLLA, *et al.*, 2018; YAN, *et al.*, 2014).

4.3.5 Termodinâmico de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de adsorção, ΔH° e ΔS° , foram estimados a partir da inclinação e intercepção do gráfico $\ln (q_e/C_e)$ vs. $1/T$ (HAMEED, *et al.*, 2007b), de acordo com a Figura 32. O valor de energia livre de Gibbs (ΔG°) foi calculado a partir da Equação 10.

Figura 32 – Gráfico de Van't Hoff e parâmetros termodinâmicos para adsorção de AM sobre MBG eletroquímico.



Fonte: o Autor (2019).

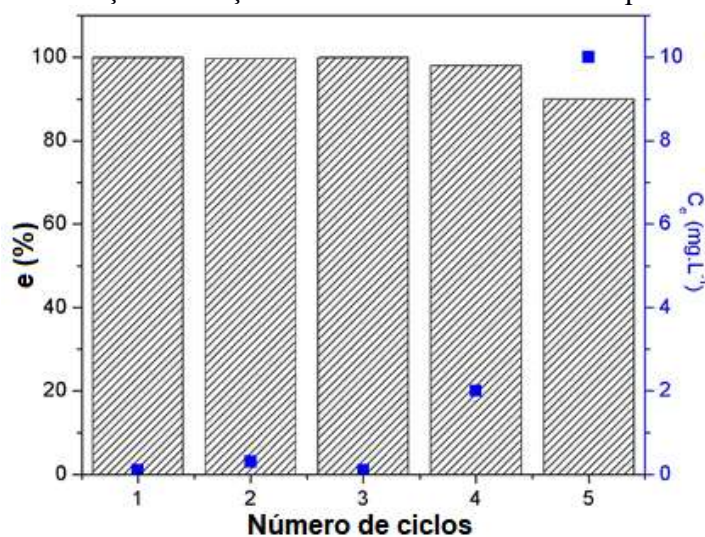
De acordo com a tabela da Figura 32, o valor negativo de ΔH° indica a natureza exotérmica da adsorção e sua ordem de grandeza sugere a ocorrência do processo de fisiossorção (LIU, *et al.*, 2012b). Normalmente, a natureza física do processo de adsorção também é atribuída quando o valor ΔG° varia de -20 a 0 kJ.mol⁻¹ (ZENG, *et al.*, 2014). Valores negativos da variação da energia livre de Gibbs sugerem que a adsorção de AM sobre MBG ocorre espontaneamente e o valor positivo de ΔS° está associado ao aumento do grau de desordem na interface sólido-líquido do sistema adsortivo (MA, *et al.*, 2014).

No caso do MBG sintetizado eletroquimicamente a evidência de adsorção física observada no sistema, incentiva a estudos de reciclo do material, um a vez que alcançar a dessorção do composto catiônico de forma eficiente potencializa a viabilidade de reuso do adsorvente (ZAMANI e TABRIZI, *et al.*, 2015). Assim, a próxima seção apresenta os resultados desse estudo.

4.3.6 Reciclo do material

Observando os resultados dos testes de reciclagem do MBG (Figura 33) verificou-se que até o quarto ciclo de adsorção/dessorção a eficiência de remoção de cor permaneceu praticamente constante, com remoção próxima a 98%.

Figura 33 – Ciclos de adsorção/dessorção do MBG sintetizado eletroquimicamente sobre AM.



Fonte: o Autor (2019).

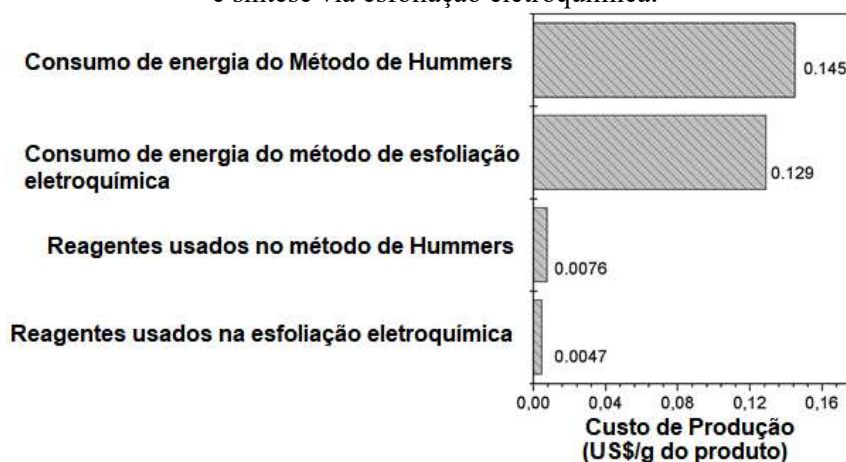
Mesmo com uma pequena diminuição na eficiência do processo, o MBG removeu 90% de cor da solução de AM no quinto ciclo. A eficiência de reciclo do material foi superior aos reportados por Ding, *et al.* (2019) e Abd-Elhamid *et al.* (2019).

Segundo Wu *et al.* (2014) o potencial de reciclagem é um fator importante para determinar a viabilidade da aplicação de um material adsorvente específico, outro aspecto importante é considerar o custo de produção do adsorvente.

4.3.7 Custo de produção do MBG em escala laboratorial

Os resultados da avaliação do custo de produção do MBG sintetizado eletroquimicamente são apresentados na Figura 34.

Figura 34 – Resultados da análise de custo para produção de OG via método de Hummers modificado e síntese via esfoliação eletroquímica.



Fonte: o Autor (2019).

Como observado, os custos com consumo de energia e reagentes foram um pouco menores para o método eletroquímico, em comparação com a versão modificada do método de Hummers analisado.

Em geral, o custo para produzir 1g OG via método Hummers é de aproximadamente US \$ 0,15. Através da síntese via esfoliação eletroquímica, o custo para produzir 1 g de GO é de cerca de US \$ 0,13. Assim, a produção de 1 kg de GO custaria cerca de US\$ 130 neste caso. Kharisov *et al.* (2014) estimaram um custo de aproximadamente US\$ 380 para produção de adsorventes a base de grafeno para remediação de derramamento de petróleo em água.

Considerando o fato de que usando uma pequena quantidade de MBG obtido pela via eletroquímica já é possível remover grandes quantidades de corante da água, e também que há um grande potencial de reciclagem do material, os custos com a produção do material adsorvente parece ser vantajosa do ponto de vista econômico e tendem a diminuir quando projetados em escala industrial.

Embora alguns trabalhos apresentem bioadsorventes como alternativas verdes para remoção de poluentes da água, alguns problemas operacionais podem ocorrer quando se utilizam subprodutos agrícolas, incluindo: baixa capacidade de adsorção, lixiviação de cor,

bem como a geração de quantidades consideráveis de resíduos sólidos após o tratamento. Todos esses problemas poderiam ser minimizados utilizando o MBG eletroquímico, que apresentou grande capacidade de adsorção para o corante AM e bom potencial regenerativo (JAMSHAD, *et al.*, 2017; KHAN, *et al.*, 2016).

A seção seguinte apresenta os resultados de ensaios adsorptivos usados em efluentes têxteis reais.

4.4 TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL

O efluente têxtil coletado na lavanderia foi caracterizado e os resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Caracterização do efluente Têxtil.

Parâmetros de qualidade do efluente	Resultados
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	596
Turbidez (NTU)	34
Cor aparente (uH)	285
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	24,81
pH	7
Cloretos (mg O ₂ .L ⁻¹)	78,1
Sulfatos (mg O ₂ .L ⁻¹)	24,1

O efluente estudado apresentou valor elevado de DQO, no entanto, dentro da faixa comumente encontrada para efluentes têxteis, entre 270 a 1.220 mg.L⁻¹. Os valores de DQO indicam que, além das impurezas obtidas nas etapas de lavagem, incluindo a incorporação de corantes e demais aditivos ao efluente (TROMBINI e DOI, 2012). Valores elevados de DQO podem, ainda, ser um indicador da presença de substâncias capazes de consumir oxigênio, tais como Fe²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ e cloretos (FENZL, 1988).

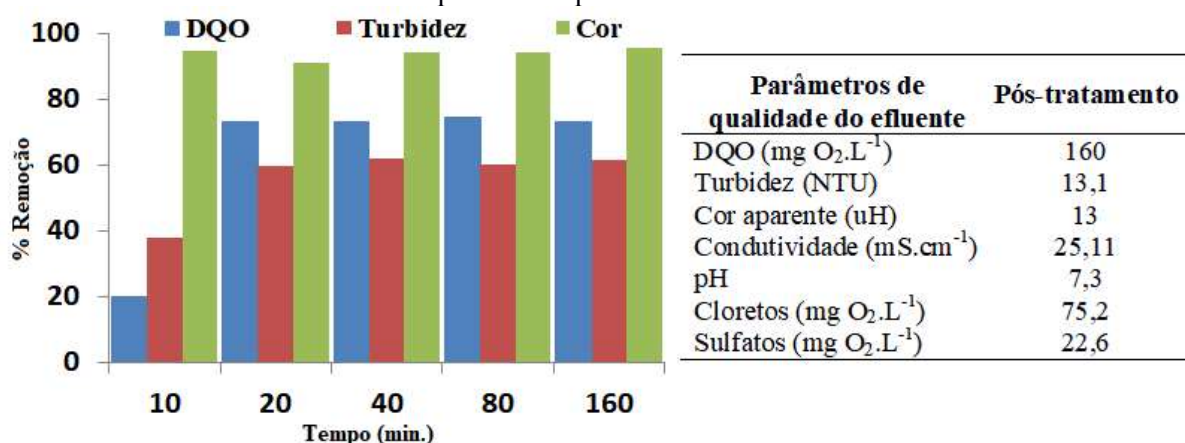
O valor de pH 7 difere dos valores verificados para efluentes têxteis relatados na literatura. No entanto, Ntuly *et al.* (2009) afirma que grandes variações no pH do efluente podem ocorrer devido à variabilidade do processo.

O efluente têxtil pode apresentar aproximadamente 550 mg.L^{-1} de cloretos (SEN e DEMIRER, 2003). Entretanto, foi verificado valor bem menor, de aproximadamente 78 mg.L^{-1} . Além disso, apresentou baixa turbidez (34 NTU), sulfatos ($24,1 \text{ mg.L}^{-1}$) e coloração azul clara, a qual pode ser atribuída à presença de corantes oriundos dos processos de tingimento e lavagem de tecidos jeans (PIZATO, *et al.* 2017).

4.4.1 Cinética de adsorção de efluente têxtil com MBG sintetizado eletroquimicamente

Os resultados do experimento cinético e demais parâmetros de qualidade do efluente pós-tratamento adsortivo com MBG esfoliado eletroquimicamente são dados na Figura 35.

Figura 35 – Redução de DQO, turbidez e cor do efluente têxtil real em função do tempo de tratamento e demais parâmetros pós-tratamento adsortivo.



Fonte: o Autor (2019).

De acordo com a Figura 35, a cinética de remoção da carga poluidora representada nos parâmetros monitorados foi relativamente rápida. Todos os parâmetros monitorados foram estabilizados com 20 minutos de tratamento. A redução de DQO, turbidez e cor foram superiores a 73, 61 e 95%, respectivamente. De acordo com a tabela da Figura 35 foi possível observar pouca variação do pH do efluente pós-tratamento.

Araújo *et al.* (2018b) aplicaram o tratamento adsortivo em efluente têxtil real usando OG sintetizado pelo método de Hummers modificado e observaram redução 61, 91 e 77%, de DQO, turbidez e cor, respectivamente. Os parâmetros de qualidade monitorado se estabilizaram com 20 minutos de tratamento. O pH do efluente tratado estabilizou entre 3,5 e 4,5, devido ao processo de preparo das suspensões de OG serem em meio ácido.

Um estudo realizado por Dotto *et al.* (2019) avaliaram a eficiência de tratamento de efluente têxteis por biocoagulação com o extrato da semente de *Moringa oleifera*. Os resultados mostraram que a eficiência do processo foi de 82% para cor e 83% para redução de DQO. No entanto, o pH relativamente ácido foi determinante para a boa eficiência do processo, o que pode ser uma desvantagem no tratamento de efluentes têxteis uma vez que o pH do mesmo geralmente é de caráter alcalino.

Zaroual *et al.* (2006) aplicaram o tratamento de eletrocoagulação a efluentes têxteis reais obtiveram uma redução de 100% de cor e 83% de DQO ao final do processo, no entanto o tempo de sedimentação e a quantidade de lodo gerado químico, assim como e a alta densidade de corrente elétrica usados no processo foram fatores limitantes observados.

Um tratamento adsorptivo de baixo custo usando fibra da casca de coco base, quitosana e ácido poliacrílico foi usado adsorvente e testado para tratar efluentes têxteis reais por Mathew *et al.* (2019). O processo adsorptivo foi capaz remover cerca de 80% de cor e DQO do efluente em 30 minutos de contato.

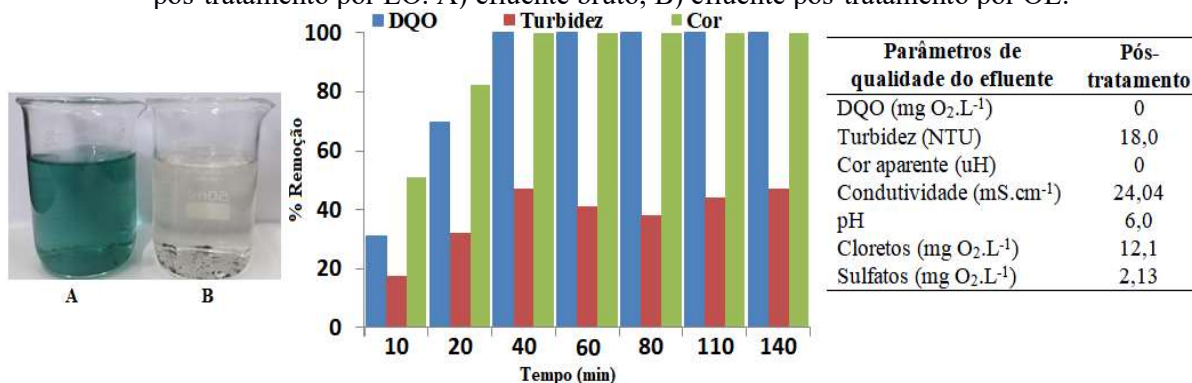
Portanto, os resultados mostram que o MBG produzido eletroquimicamente usando citrato de sódio como eletrólito pode ser um adsorvente eficiente, relativamente econômico, ambientalmente amigável e não apenas para remoção de corante AM em meio aquoso, mas também para o tratamento de efluente têxtil real, sendo competitivo com outras formas de remediação.

De acordo com a tabela da Figura 35, foram observadas a presença de cloretos e sulfatos, além de um valor relativamente elevado de condutividade no efluente bruto, antes e após o tratamento adsorptivo com MBG. Tais observações motivaram a investigação inicial sobre o tratamento do efluente têxtil real por OE com barras de grafite. Ao aplicar o tratamento por OE ocorreu a formação de um material sólido, resultado da possível esfoliação eletroquímica decorrente do processo. O próximo tópico discute os resultados obtidos.

4.4.2 Oxidação eletroquímica do efluente têxtil e formação de material esfoliado *in situ*

O efluente têxtil bruto foi submetido ao tratamento OE e os resultados são apresentados na Figura 36.

Figura 36- Remoção de DQO, turbidez e cor do efluente real em função do tempo e demais parâmetros pós-tratamento por EO. A) efluente bruto; B) efluente pós-tratamento por OE.



Fonte: o Autor (2019).

Efluentes têxteis geralmente são tratados com relativa eficiência por PEOAs, mais particularmente, por OE que aproveitam a boa condutividade do efluente têxtil sem necessariamente adição de sais para aumentar a mobilidade iônica (BASHA, *et al.*, 2012). Dessa forma, os experimentos foram conduzidos sem adição de cloretos e sulfatos.

O gráfico da Figura 36 apresenta os valores de redução dos parâmetros de qualidade monitorados em função do tempo de oxidação. A redução de 100, 47 e 100% foram observados para DQO, turbidez e cor, respectivamente. A redução total de DQO e cor foram alcançadas em 40 minutos de oxidação e a turbidez flutou entre 38 e 47 a partir de 40 minutos de tratamento e o pH final do efluente tornou-se levemente ácido. A quantidade de cloretos na amostra de efluente bruto foi reduzida em aproximadamente 84% após o tratamento. Na EO, é comum a concentração de cloretos diminuir proporcionalmente com a DQO, indicando que o processo de oxidação de compostos orgânicos está ligado às reações de oxidação do cloro ativo gerado durante a reação eletrolítica (SERIKAWA, *et al.* 2000).

Segundo Garcia-Segura *et al.*, (2018) a oxidação por espécies ativas de cloro geradas eletroquimicamente *in situ* é um fenômeno indireto dentro do processo de OE e está relacionado com a oxidação dos íons Cl⁻ no eletrodo anódico que liberta o cloro gasoso, conforme a Equação (36).



Ao reagir com a água do meio sofre hidrólise produzindo HClO (Equação 37).



O ácido hipocloroso reage para formar o hipoclorito, Equação 38.



Além da redução do cloro, observou-se ainda a diminuição dos íons sulfato em aproximadamente 90% do valor inicial. Os íons sulfatos originam espécies oxidantes mais fracas eletrogeradas a partir da sua oxidação (GARCIA-SEGURA, *et al.*, 2018).

Uma abordagem de tratameno por OE usando eletrodos grafíticos foi proposta por Raju *et al.* (2009), que usaram um reator eletrolítico para tratar efluente têxtil bruto com aproximadamente 246 mg.L⁻¹ de DQO. A carga orgânica monitorada foi reduzida em 90,9% e uma completa redução de cor da amostra foi observada nos primeiros 5 minutos de tratamento. Além disso, ao final do tratamento, houve redução de aproximadamente 13,3% dos cloretos devido a formação de cloro ativo, e um aumento na concentração de sulfatos devido a oxidação de corantes sulfonados presentes na composição do elfuente têxtil. O pH final do efluente sofreu uma leve redução. Resultados semelhantes foram apresentados por Martínez-Huitle *et al.* (2012) quando usaram ânodo de diamante dopado com boro para tratamento de efluente de tinturaria.

Outros trabalhos reportaram o uso de barras de grafite para a descoloração de corantes têxteis em água, adicionando eletrólitos para auxiliar e acelerar o processo de OE (GARCIA-SEGURA, *et al.*, 2018; KARIYAJJANAVAR, *et al.*, 2011; NIDHEESH, *et al.*, 2018; RIVERA, *et al.*, 2011; SANROMAN e CAMESELLE, 2005). No entanto, diferentemente deste estudo, não foram encontradas referências que reportassem a ocorrência de um processo de esfoliação anódica durante o tratamento eletrolítico do efluente têxtil.

Uma material esfoliado se difundiu através do efluente agitado magneticamente ao longo da reação eletroquímica durante o tempo de tratamento. Provavelmente, os eletrólitos presentes na composição do efluente têxtil podem ter atuado como agentes intercalantes ou co-intercalantes através das camadas grafíticas e supostamente esfoliado o material grafítico.

A Figura 37 mostra a dispersão do sólido esfoliado logo após o fim da OE sobre o efluente (Figura 37A) e a dispersão após 48h de repouso (Figura 37B).

Uma vez finalizada a oxidação do efluente, o sólido resultante da esfoliação foi lavado, centrifugado e seco a 60°C ± 1 e submetido a um teste de adsorção sobre AM, nas

condições operacionais da seção 3.3.1. Uma quantidade preservada foi submetida para caracterização.

Figura 37- Formação de material gráfitico esfoliado resultante do processo OE do efluente têxtil. A) Suspensão logo após o fim da oxidação; B) suspensão após 48 h de repouso.



Fonte: o Autor (2019).

Os resultados dos testes adsorptivos do sólido resultante da esfoliação do grafite estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Ensaio adsorptivo do sólido esfoliado sobre AM. Volume de solução = 25 mL; dosagem do sólido = 10 mg; agitação = 300 rpm; tempo de contato = 300 min.; AM = 100 mg.L⁻¹; pH = 11.

Ensaio	Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹)
1	99,75
2	104,25
3	108,25

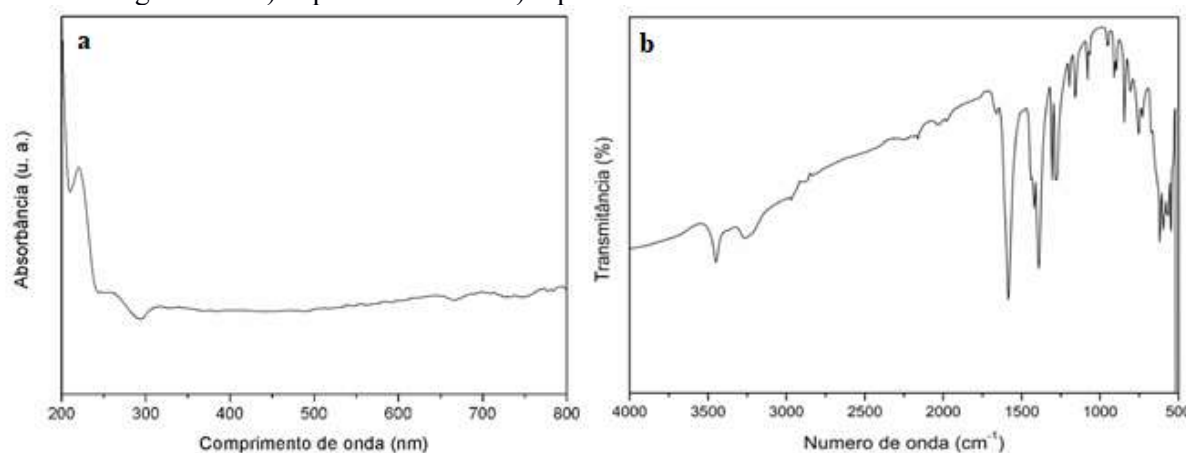
A Tabela 9 resume as capacidades de adsorção estimadas para o sólido esfoliado oriundo do processo OE. O valor médio da capacidade de adsorção estimado foi 108, 04 ± 10,56 mg.g⁻¹, indicando que o material apresentou relativa capacidade de adsorção sobre o AM quando comparado a capacidade de adsorção do grafite sobre AM reportado por Yan *et al.* (2014), 32,2 mg.L⁻¹ (15 mg de grafite, concentração inicial do corante a 600 mg.L⁻¹, pH 7 a 30 °C).

Dessa forma, é possível que o processo eletrolítico tenha causado alguma mudança na estrutura do material que o levou a aumentar sua capacidade de adsorção. No entanto, algumas caracterizações podem ajudar a determinar a natureza do adsorvente formado.

4.4.3 Caracterização do material

A Figura 38 representa o resultado das caracterizações de UV-Vis e FT-IR.

Figura 38 – a) Espectro UV-Vis. b) espectro FT-IR das amostras esfoliadas na OE.



Fonte: o Autor (2019).

A Figura 38a mostra o pico característico em 223 nm representa transições $\pi-\pi^*$ nas ligações C=C, C=O e C-O. No entanto, um ombro característico de amostras de grafite e OGr encontra-se na faixa entre 260 e 270 nm (GUPTA, *et al.*, 2017b; KUMAR e PATTAMMATTEL, 2017).

A Figura 37b representa o resultado do espectro FT-IR para amostra esfoliada. O pico próximo a 1600 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações C=C e C=O, assim como pico em 1387 cm^{-1} pode ser devido a vibrações de grupos C-OH (SILVERSTEIN, *et al.*, 2014). As vibrações características do estiramento C-O-C ou -COOH também são observadas em 1010 cm^{-1} (COROŞ, *et al.*, 2016;; WU, *et al.*, 2014). Os grupos funcionais oxigenados presentes na amostra do sólido formado sugere a ocorrência de certo grau de oxidação do material durante o processo de OE no tratamento do efluente.

Portanto, é possível que algum grau de oxidação do material tenha ocorrido durante o processo de OE a medida que o efluente foi tratado. No entanto, é necessário mais análises de caracterização para concluir a sobre o tipo de material produzido.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho propôs o tratamento de corante e efluente têxtil utilizando MBG sintetizado eletroquimicamente como alternativa viável e econômica para produção de adsorvente dedicado a remediação de águas residuais.

A síntese eletroquímica foi capaz de produzir o adsorvente usando barras de grafite esfoliadas e um eletrólito biodegradável, em um tempo relativamente curto, sem a necessidade de aplicação de fortes oxidantes.

O adsorvente a base de grafeno mostrou boa afinidade com corante catiônico estudado, apresentando capacidade de adsorção semelhante, e em alguns casos superiores, a outros adsorventes a base de grafeno e carbonáceos.

A caracterização da amostra indicou o caráter misto do produto obtido, composto de partes gráficas, grafite expandido e um material esfoliado com algum grau de oxidação.

O estudo adsorptivo em banho finito sobre AM mostrou que a remoção do corante foi otimizada quando o pH do meio foi superior ao pH-PCZ, de forma mais eficiente, em pH 11. O comportamento cinético da amostra mostrou uma adsorção muito rápida, capaz de remover mais 97% da cor das soluções em apenas 10 minutos, quando atingiu o equilíbrio, o modelo cinético que mais bem se ajustou aos dados foi o pseudo-segunda ordem, bem característico para MBG-AM. Os ensaios de equilíbrio isotérmicos mostraram que a capacidade de adsorção observada experimentalmente foi de 500 mg.g^{-1} , enquanto a estimada pelo modelo de Langmuir-Freundlich foi de 464 mg.g^{-1} . Além disso, o comportamento adsorptivo multicamada foi indicado pelo melhor ajuste ao modelo de Freundlich. A estimativa dos cálculos termodinâmicos indicaram evidências de adsorção física entre MBG-AM, na qual ocorreu de forma espontânea e exotérmica. A reversibilidade da fisiossorção a baixas temperaturas contribuiu para o bom número de ciclos de reuso do material, o qual foi capaz de remover a 100% da carga do corante durante 4 ciclos de uso consecutivos. Outra vantagem observada foi o custo de produção estimado em US\$ 130/ kg de MBG, calculado considerando apenas os insumos e energia envolvidos no processo. Assim, os resultados mostraram que a síntese do adsorvente a base de grafeno, produzido pela rota proposta, foi economicamente mais viável que a mesma quantidade do adsorvente produzido pelo método de Hummers modificado.

Quando o material adsorvente foi submetido ao tratamento adsorptivo de efluentes têxteis reais, apresentou rápida ação sobre os poluentes, reduzindo 61, 91 e 77%, de DQO, turbidez e cor, respectivamente, em apenas 20 minutos de contato.

Assim, os resultados mostraram que o MBG produzido por via esfoliação eletroquímica utilizando citrato de sódio como eletrólito pode, provou ser um adsorvente eficiente, econômico e ambientalmente correto para remoção de cor da água e tratamento de efluente da indústria têxtil.

Observações experimentais do uso de barras de grafite aplicados ao tratamento de efluente têxtil real por OE confirmou ser altamente eficiente devido às características próprias desse tipo de efluente. A alta condutividade, quantidades significativas de cloretos e sulfatos presentes na amostra do efluente foram importantes para determinar o sucesso do tratamento por OE, que foi capaz de reduzir 100, 47 e 100% de DQO, turbidez e cor, respectivamente.

No entanto, a própria carga poluidora presente no efluente têxtil induziu a esfoliação do eletrodo grafitico durante o tratamento oxidativo das amostras. Segundo a teoria da intercalação iônica, provavelmente, um ou mais compostos intercalantes presentes na composição do efluente, promoveu a formação de um material esfoliado *in situ*. Testes adsorptivos iniciais do sólido formado mostrou relativa afinidade adsorptiva com o corante AM, indicando que o material possui potencial para material adsorvente.

Assim sendo, as perspectivas para trabalhos futuros incluem:

- Desenvolver um planejamento experimental da síntese de MBG por esfoliação eletroquímica realizando um conjunto de caracterizações em cada ponto do planejamento para associar os a variação dos efeitos dos parâmetros eletroquímicos com tipo de material produzido;
- Testar o potencial adsorptivo do MBG em outras classes de poluentes orgânicos e metais pesados;
- Observar a variação do potencial adsorptivo através de funcionalização do MBG;
- Investigar o mecanismo de esfoliação eletroquímica das barras de grafite usando o efluente têxtil como eletrólito;
- Observar se existe a ação do adsorptivo do sólido esfoliado sobre compostos refratários, não oxidados pela OE. Nesse caso, um estudo mais detalhado dever ser planejado com objetivo de: 1) verificar o fenômeno adsorptivo do material esfoliado sobre os poluentes presentes durante o processo de oxidação do efluente, e; 2) caso haja o fenômeno adsorptivo ocorrendo de forma simultânea ao processo de OE, qual a contribuição deste dentro do conjunto do tratamento.

REFERÊNCIAS

ABBAZ, M.; ET-TALEB, S.; EZ-ZAHERY, M.; LHANAFI, S. Fixation by adsorption from aqueous solution of the methylene blue on the Powder graphite. **Moroccan Journal of Chemistry**, v. 2, n. 5, p. 2-5, 461-469, 2014.

ABD-ELHAMID, A. I.; KAMOUN, E. A.; ELSHANSHORY, A. A.; SOLIMAN, A. M. A.; ALY, A. F. Evaluation of graphene oxide-activated carbon as effective composite adsorbent toward the removal of cationic dyes: Composite preparation, characterization and adsorption parameters. **Jornal de líquidos moleculares**. 2019.

ABDELKADER, A.; KINLOCH, I.; DRYFE, R. Continuous electrochemical exfoliation of micrometer-sized graphene using synergistic ion intercalations and organic solvents. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 3, p. 1632-1639, 2014a.

ABDELKADER, A.; KINLOCH, I.; DRYFE, R. **Production of graphene oxide**. U.S. Patent Application n. 15/038,398, 20 nov. 2014b.

ABIDI, N.; ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; BEREZ, A.; JRAD, A.; SCHÄFER, G.; GHAZI, M.; SEMHI, K.; TRABELSI-AYADI, M. Treatment of dye-containing effluent by natural clay. **Journal of cleaner production**, v. 86, p. 432-440, 2015.

ABULIZI, A.; OKITSU, K.; ZHU, J. J. Ultrasound assisted reduction of graphene oxide to graphene in l-ascorbic acid aqueous solutions: kinetics and effects of various factors on the rate of graphene formation. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 21, n. 3, p. 1174-1181, 2014.

ALBERTI, G.; AMENDOLA, V.; PESAVENTO, M.; BIESUZ, R. Beyond the synthesis of novel solid phases: review on modelling of sorption phenomena. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 1-2, p. 28-45, 2012.

AL-JABARI, M. Kinetic models for adsorption on mineral particles comparison between Langmuir kinetics and mass transfer. **Environmental Technology & Innovation**, v. 6, p. 27-37, 2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Water Environment Federation (1999) Standard methods for the examination of water and wastewater. **Standard Methods**, v. 541.

APUL, O. G.; WANG, Q.; ZHOU, Y.; KARANFIL, T. Adsorption of aromatic organic contaminants by graphene nanosheets: Comparison with carbon nanotubes and activated carbon. **Water research**, v. 47, n. 4, p. 1648-1654, 2013.

ARAÚJO, C. M. B.; ASSIS, R. B.; BAPTISTTELLA, A. M. S. et al. Systematic study of graphene oxide production using factorial design techniques and its application to the adsorptive removal of methylene blue dye in aqueous medium. **Materials Research Express**. v. 5, n. 6, 2018a.

ARAÚJO, C. M. B.; NASCIMENTO, G. F. O.; COSTA, G. R. B.; SILVA, K. S.; BAPTISTELLA, A. M. S.; GHISLANDI, M. G.; SOBRINHO, M. A. M. Adsorptive removal of dye from real textile wastewater using graphene oxide produced via modifications of hummers method. **Chemical Engineering Communications**, p. 1-13, 2018b.

BACKES, C.; KEITH, R. P.; DAMIEN, H.; SHENGJUN, Y.; MIKHAIL, I. K.; JAMES, H.; RONAN, J. S.; DAVID, M. C.; JOHN, F. D.; JONATHAN, N. Coleman. Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. **Nanoscale**, v. 8, n. 7, p. 4311-4323, 2016.

BAI, H.; LI, C.; SHI, G. Functional composite materials based on chemically converted graphene. **Advanced Materials**, v. 23, n. 9, p. 1089-1115, 2011.

BANHART, F.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V. Structural defects in graphene. **ACS nano**, v. 5, n. 1, p. 26-41, 2010.

BARET, J. F. Theoretical model for an interface allowing a kinetic study of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 30, n. 1, p. 1-12, 1969.

BASHA, C. A.; SENDHIL, J.; SELVAKUMAR, K. V.; MUNISWARAN, P. K. A.; LEE, C. W. Electrochemical degradation of textile dyeing industry effluent in batch and flow reactor systems. **Desalination**, v. 285, p. 188-197, 2012.

BASOV, D. N. FOGLER, M. M.; LANZARA, A.; WANG, F.; ZHANG, Y. Colloquium: graphene spectroscopy. **Reviews of Modern Physics**, v. 86, n. 3, p. 959, 2014.

BHATTACHARYYA, A.; BHATTACHARYYA, A.; BANERJEE, B.; GHORAI, S.; RANA, D.; ROY, I.; SARKAR, G.; SAHA, N. R.; DE, S.; GHOSH, T. K.; SADHUKHAN, S.; CHATTOPADHYAY, D. Development of an auto-phase separable and reusable graphene oxide-potato starch based cross-linked bio-composite adsorbent for removal of methylene blue dye. **International journal of biological macromolecules**, v. 116, p. 1037-1048, 2018.

BIAN, Y. ZHANG, J. X.; DING, A. Z.; LIU, S. L.; WANG, H. Effect of the oxygen-containing functional group of graphene oxide on the aqueous cadmium ions removal. **Applied Surface Science**, v. 329, p. 269-275, 2015.

BUGLIONE, L.; CHNGA, E. L. K.; AMBROSIA, A.; PUMERA, Z. S. M. Graphene materials preparation methods have dramatic influence upon their capacitance **Electrochem. Communication**. v, 14, p. 5-8, 2012.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166, p. 603-643, 2015.

BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249-259, 1859.

CAMESELLE, C.; PAZOS, M.; SANROMAN, M. A. Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up. **Chemosphere**, v. 60, n. 8, p. 1080-1086, 2005.

CATALDO-HERNÁNDEZ, M.; STEWART, M.; BONAKDARPOUR, A.; WILKINSON, M. M. D. P. Degradation of ferrate species produced electrochemically for use in drinking water treatment applications. The **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 5, p. 1045-1052, 2018.

CHANG, C. H.; FRANCES, E. I. Modified Langmuir—Hinselwood kinetics for dynamic adsorption of surfactants at the air/water interface. **Colloids and surfaces**, v. 69, n. 2-3, p. 189-201, 1992.

CHANWALA, J.; Kaushik, G.; Dar, M. A.; Upadhyay, S.; AgrawalJeky, A. Process optimization and enhanced decolorization of textile effluent by *Planococcus* sp. isolated from textile sludge. **Environmental Technology & Innovation**, v. 13, p. 122-129, 2019.

CHEN, C.; ZHU, C.; CHEN, B. Covalently cross-linked graphene oxide aerogel with stable structure for high-efficiency water purification. *Chemical Engineering Journal*, v. 354, p. 896-904, 2018.

CHEN, P.; Caoa, Z. F.; Wena, X.; Wanga, J.; Yanga, F.; Wanga, S.; Zhong, H. In situ nano-silicate functionalized graphene oxide composites to improve MB removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 81, p. 87-94, 2017.

CHEN, F. X.; ZHOU, C.; LI, G.; PENG, F. Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1665-S1669, 2016.

CHEN, Y.; CHEN, L.; BAI, H.; LI, L. Graphene oxide–chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 6, p. 1992-2001, 2013.

CHILDRES, I.; JAUREGUI, L. A.; PARK, W.; CAO, H.; CHEN, Y. P. Raman spectroscopy of graphene and related materials. **New developments in photon and materials research**, v. 1, 2013.

CHOO, H.; KINUMOTO, T.; JEONG, S.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; HYUN-SUK, Z. O. Mechanism for electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite in sulfuric acid solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 10, p. B1017-B1023, 2007.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862,

1994.

COROȘ , M.; POGĂCEAN, F.; ROȘU, M. C.; SOCACI, C.; BORODI, G.; MAGERUȘAN, L.; BIRIS, A. R.; Pruneanu, S. Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods. **RSC Advances**, v. 6, n. 4, p. 2651-2661, 2016.

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

CUONG, T.; Pham, V. H.; Tran, Q. T.; Hahn, S.; Chung, J. S.; Shin, E. W.; Kim, E. J. Photoluminescence and Raman studies of graphene thin films prepared by reduction of graphene oxide. **Materials letters**, v. 64, n. 3, p. 399-401, 2010.

DAI, H.; PENG, X.; YANG, W.; HU, F.; QIU, Z.; ZOU, Y. . Synthesis and characterization of graphitic magnetic mesoporous nanocomposite and its application in dye adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 253, p. 197-204, 2018.

DANIELA, C. M.; DMITRY, V. K.; JACOB, M. B.; ALEXANDER, S. Z. S.; ALEXANDER, S.; LAWRENCE, B. A.; WEI, L.; JAMES, M. T. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.

DASARI, B. L.; NOURI, J. M.; BRABAZON, D.; NAHER, S. Graphene and derivatives– Synthesis techniques, properties and their energy applications. **Energy**, v. 140, p. 766-778, 2017.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; DE BARROS, M. A. S. D. Obtenção do Ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar. 4, 2013, Maringá, PR. **Anais Eletrônico**. Maringá, PR: CESUMAR, 2103. p. 2-5.

DING, S.; SUN.; S.; XU, H.; YANG, B.; LIU, Y.; WANG, H.; CHEN, D.; ZHANG, R. Preparation and adsorption property of graphene oxide by using waste graphite from diamond synthesis industry. **Materials Chemistry and Physics**, v. 221, p. 47-57, 2019.

DING, Y. H.; ZHANG, P.; ZHUO, Q.; REN, H. M.; YANG, Z. M.; JIANG, Y. A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under UV irradiation. **Nanotechnology**, v. 22, n. 21, p. 215601, 2011.

DOTTO, J. Klen, M. R. F.; Veement, M. T. Palácio, S. M. Bergamasco, R. B. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 656-665, 2019.

ENGİN, A. B.; ÖZGÜR, Ö.; TURAN, M.; TURAN, A. Z. Color removal from textile dyebath effluents in a zeolite fixed bed reactor: Determination of optimum process conditions using Taguchi method. **Journal of hazardous materials**, v. 159, n. 2-3, p. 348-353, 2008.

ERSAN G, APUL OG, PERREAULT F, *et al.* Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: **A review. Water Res.** v.126, p. 385–398. 2017

FANG, F.; KONGA, L.; HUANGB, J; WUA, S.; ZHANGA W.; WANGA, X.; SUNA, B.; JIN, Z.; WANGA, J.; HUANGA, X.; LIU, J. Removal of cobalt ions from aqueous solution by an amination graphene oxide nanocomposite. **Journal of hazardous materials**, v. 270, p. 1-10, 2014.

FENZL, N. **Composição química das águas naturais.** In: Introdução à hidrogeoquímica. Belém: Gráfica e Editora Universitária. p. 49-74, 1988.

FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, P.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical review letters**, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.

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

FILHO, J. H.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; TANAKA, R. S.; DE MEDEIROS, M. H. F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento portland (Parte ii): índice de atividade pozolânica com cimento portland (IAP), difração de raios-x (DRX) e termogravimetria (TG/DTG). **Revista Matéria.** v.22, n.3, 2017.

FRAGA, T. J. M.; DE LIMA, L. E. M.; DE SOUZA, Z. S. B.; CARVALHO, M. N.; DE LUNA FREIRE, E. M. P.; GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA, M. A. Fe₃O₄-functionalized graphene oxide as a novel adsorbent of Methylene Blue: kinetics, equilibrium, and recyclability aspects. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-10, 2018.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907.

FU, J.; TAN, X. H.; LI, Y. H.; SONG, X. J. A nanosilica/exfoliated graphene composite film-modified electrode for sensitive detection of methyl parathion. **Chinese Chemical Letters**, v. 27, n. 9, p. 1541-1546, 2016.

GALÁN, J.; RODRÍGUEZ, A.; GÓMEZ, J. M.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. **Chemical engineering journal**, v. 219, p. 62-68, 2013.

GAO, L.; DONG, F. Q.; DAI, Q. W.; ZHONG, G. Q.; HALIK, U.; LEE, D. J. Coal tar residues based activated carbon: preparation and characterization. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 166-169, 2016.

GAO, W.; ALEMANY, L. B.; CI, L.; AJAYAN, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature chemistry**, v. 1, n. 5, p. 403-408, 2009.

GAO, Wei. **The chemistry of graphene oxide**. In: **Graphene Oxide**. Springer International Publishing, 2015. p. 61-95.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents - a review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 48-67, 2018.

GE, H.; WANG, C.; LIU, S.; HUANG, Z. Synthesis of citric acid functionalized magnetic graphene oxide coated corn straw for methylene blue adsorption. **Bioresource technology**, v. 221, p. 419-429, 2016.

GHANI, W.; MOHD, A.; MAHMOUD, D. K.; REBITANIM, N. Z.; SANYANG, L.; ZAINUDIN, R. B. Adsorption of methylene blue on sawdust-derived biochar and its adsorption isotherms. **J. Purity Util. React. Environ.** v. 2, n. 2, p. 34-50. 2013.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. A. Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H₂O₂/Fe²⁺/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 651, p. 551-560, 2019.

GONG, Y.; PING, Y.; LI, D. Y.; LUO, C.; RUAN, X.; FU, Q.; PAN, C. Preparation of high-quality graphene via electrochemical exfoliation & spark plasma sintering and its applications. **Applied Surface Science**. v. 397, p. 213–219. 2017.

GUPTA, V.; SHARMA, N.; SINGH, N.; ARIF, M.; SINGH, A. Synthesis and characterization of Graphene Oxide. **Optik-International Journal for Light and Electron Optics**, v, 143, p. 115-124, 2017a.

GUPTA, V.; SHARMA, N.; SINGH, N.; ARIF, M.; SINGH, A GUPTA, Vaishali et al. Higher oxidation level in graphene oxide. **Optik-International journal for light and electron optics**, v. 143, p. 115-124, 2017b.

HAMEED, B. H.; DIN, A. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of hazardous materials**, v. 141, n. 3, p. 819-825, 2007a.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, n. 1-3, p. 195-203, 2007b.

HAO, L.; SONG, H.; ZHANG, L.; WAN, H.; TANG, Y.; LV, Y. SiO₂/Graphene composite for highly selective adsorption of Pb (II) ion. **Journal of colloid and interface science**, v. 369, n. 1, p. 381-387, 2012.

HE, K.; GUIQIU, C.; GUANGMING, Z.; ANWEI, C.; ZHENZHEN, H.; JIANGBO, S.; PENG, M.; TIANIAN, H.; LIANG, H. Enhanced removal performance for methylene blue by kaolin with graphene oxide modification. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 89, p. 77-85, 2018.

HEIDARIZAD, M.; ŞENGÖR, S. S. Synthesis of graphene oxide/magnesium oxide nanocomposites with high-rate adsorption of methylene blue. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 607-617, 2016.

HO, Y. Comment on "Two-stage batch sorber design using second-order kinetic model for the sorption of metal complex dyes onto pine sawdust" by Özacar, M. and Şengöl, İA. **Biochemical Engineering Journal**, v. 23, n. 3, p. 291-292, 2005.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

HOSSAIN, S. T.; WANG, R. Electrochemical exfoliation of graphite: effect of temperature and hydrogen peroxide addition. **Electrochimica Acta**, v. 216, p. 253-260, 2016.

HOU, J.; SHAO, Y.; ELLIS, M. W.; MOORE, R. B.; YI, B. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 15384-15402, 2011.

HTWE, Y. Z. N.; CHOW, W. S.; SUDA, Y.; THANT, A. A.; MARIATTI, M. Effect of electrolytes and sonication times on the formation of graphene using an electrochemical exfoliation process. **Applied Surface Science**, v. 469, p. 951-961, 2019.

HU, L.; PENG, X.; LIA, Y.; WANG, L.; HUO, K.; LEEA, L. Y. S.; WONG, K. Y.; CHU, P. K. Direct anodic exfoliation of graphite onto high-density aligned graphene for large capacity supercapacitors. **Nano Energy**, v. 34, p. 515-523, 2017.

HU, Q.; WANG, Q.; FENG, C.; ZHANG, Z.; LEI, Z.; SHIMIZU, K. Insights into mathematical characteristics of adsorption models and physical meaning of corresponding parameters. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 20-25, 2018.

HULMAN, H. **Raman spectroscopy of graphene. Graphene Properties, Preparation, Characterisation and Devices.** Woodhead Publishing Limited. 2014. p. 156-183.

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

HUSSAIN, Z.; ARSLAN, M.; HASAN, M.; MOHSINE, M.; IQBAL, S.; AFZAL, M. Treatment of the textile industry effluent in a pilot-scale vertical flow constructed wetland system augmented with bacterial endophytes. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 966-973, 2018.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/TS 80004-13:2017: Nanotechnologies - Vocabulary - Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials**, 2017.

INYINBOR, A. A.; ADEKOLA, F. A.; DADA, O. A.; OLUYORI, A. P.; OLATUNJI, G. A.; FANAWOPO, O. F.; OREOFE, T. A.; ABODUNRIN, T. O. Novel acid treated biomass: Applications in Cu^{2+} scavenging, Rhodamine B/ Cu^{2+} binary solution and real textile effluent treatment. **Environmental Technology & Innovation**, v. 13, p. 37-47, 2019.

JAMSHAD, A.; HAMID, A.; MUHAMMAD N.; NASEER, A.; GHOURI, M.; IQBAL, J.; RAFIQ, S.; SHAH, N. S. Cellulose-based Materials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater—An Overview. **ChemBioEng Reviews**, v. 4, n. 4, p. 240-256, 2017.

JIBRAEL, R. I.; MOHAMMED, M. K. A. Production of graphene powder by electrochemical exfoliation of graphite electrodes immersed in aqueous solution. **Optik-International Journal for Light and Electron Optics**, v. 127, n. 16, p. 6384-6389, 2016.

JONH, N. G. S. Raman Spectroscopy. Chapter 5. **Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization.** Elsevier, 2017. p. 95-127.

KAKAEI, K.; HASANPOUR, K. Synthesis of graphene oxide nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite in cetyltrimethylammonium bromide and its application for oxygen reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 37, p. 15428-15436, 2014.

KARIMI, M. A.; BANIFATEMEH, F.; HATEFI-MEHRJARDI, A.; TAVALLALI, H.; ESHAGHIA, Z.; DEILAMY-RAD, G. A novel rapid synthesis of Fe_2O_3 /graphene nanocomposite using ferrate (VI) and its application as a new kind of nanocomposite modified electrode as electrochemical sensor. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 856-864, 2015.

KARIYAJJANAVAR, P.; JOGTTAPPA, N.; NAYAKA, Y. A. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method. **Journal of hazardous materials**, v. 190, n. 1-3, p. 952-961, 2011.

KATINONKUL, W.; LERNER, M. M. Graphite intercalation compounds with large fluoroanions. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 128, n. 4, p. 332-335, 2007.

KHAN S, U.; KHAN, F. U.; KHAN, I. U.; MUHAMMAD, N.; BADSHAH, S.; KHAN, A.; ULLAHA, A.; KHAN, A. S.; BILAL, H.; NASRULLAH, A. Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution using novel biomass derived from *Nannorrhops ritchiana* (Mazri Palm). **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 9, p. 3964-3974, 2016.

KHARISOV, B. I.; DIAS, H. V R.; KHARISSOVA, O. V. Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 122, p. 705-718, 2014.

KHOJASTEH, H.; NIASARI, M. S.; SAFAJOU, H.; SAFARDOUST, H. H. Facile reduction of graphene using urea in solid phase and surface modification by N-doped graphene quantum dots for adsorption of organic dyes. **Diamond and Related Materials**, v. 79, p. 133-144, 2017.

KIEW, S. F.; KIEW, L. V.; LEE, L. B.; IMAEC, T.; CHUNG, L. Y. Assessing biocompatibility of graphene oxide-based nanocarriers: a review. **Journal of Controlled Release**, v. 226, p. 217-228, 2016.

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

KUAN, W. H.; LO, S. L.; CHANG, C. M.; WANG, M. K. A geometric approach to determine adsorption and desorption kinetic constants. **Chemosphere**, v. 41, n. 11, p. 1741-1747, 2000.

KUCHLYAN, J.; KUNDU, N. Ionic liquids in microemulsions: Formulation and characterization. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 25, p. 27-38, 2016.

KUMAR, P. G. N.; SUMANGALA, B. K. Decolorization of azo dye Red 3BN by bacteria. **International Research Journal of Biological Sciences**, v. 1, n. 5, p. 46-52, 2012.

KUMAR, R.; BHARGAVA, P. Synthesis and characterization of low specific resistance alumina-clay-carbon composites by colloidal processing using sucrose as a soluble carbon source for electrical applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 11, p. 8705-8713, 2016.

KUMAR, C. V.; PATTAMMATTEL, A. **Characterization techniques for graphene. Chapter 3. Introduction to Graphene.** Chemical and Biochemical Applications. Elsevier. 2017. p. 45-74.

KUMAR, V.; KIM, K. H.; PARK, J. P.; HONG, J.; KUMAR, S. Graphene and its nanocomposites as a platform for environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 315, p. 210-232, 2017.

KYZAS, G. Z.; DELIYANNIB, E.; BIKIARISB, D. N.; Mitropoulos, A. C. Graphene composites as dye adsorbents. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 129, p. 75–88, 2018.

LAGERGREN, S. Ksver. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Sven. **Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LAI, K. C.; LEE, L. Y.; HIEW, B. Y. Z.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; GAN, S. Environmental application of three-dimensional graphene materials as adsorbents for dyes and heavy metals: Review on ice-templating method and adsorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, 2018.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. New models for kinetics and equilibrium homogeneous adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 112, p. 289-297, 2016.

LEAL, T. W.; LOURENÇO, L. A.; SCHEIBE, A. S.; SOUZA, S. M. A. G. U; ANTÔNIO, A.; SOUZA, U. Textile wastewater treatment using low-cost adsorbent aiming the water reuse in dyeing process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2705-2712, 2018.

LEE, X. J.; HIEW, B. Y. Z.; LAI, C. K.; LEE, L. Y.; GAN, S.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; RIGBY, S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2018.

LENG, Y.; GU, W. S.; YI, S. C.; XING, L. Removal of antimony (III) from aqueous solution by graphene as an adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 211, p. 406-411, 2012.

LERF, A. Storylines in intercalation chemistry. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 27, p. 10276-10291, 2014.

LI, S.; DENG, S.; ZHAO, L.; ZHAO, R.; HE, J.; SUN, T. Numerical investigations and mathematical models of carbon capture by adsorption-A review. **Energy Procedia**, v. 142, p. 3244-3251, 2017.

LI, Y.; DU, Q.; LIU, T.; PENG, J.; WANG, J.; SUN, J.; WANG, Y.; WU, S.; WANG, Z.; XIA, Y.; XIA, L. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon,

graphene oxide, and carbon nanotubes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 2, p. 361-368, 2013a.

LI, Y.; DU, Q.; LIU, T.; SUN, J.; WANG, Y.; WU, S.; WANG, Z.; XIA, Y. Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites. **Carbohydrate polymers**, v. 95, n. 1, p. 501-507, 2013b.

LI, Z.; ZHANG, W.; LUO, Y.; YANG, J.; HOU, J. G. How graphene is cut upon oxidation?. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 18, p. 6320-6321, 2009.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P. CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2007.

LIU, F.; Chung, S.; Oh, G.; Seoei, T. S. Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 2, p. 922-927, 2012b.

LIU, P.; ZHANG, L. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. **Sep. Purif. Technol.** v. 58, p. 32–39. 2007

LIU, J. W.; ZHANG, Q.; CHEN X.; WANG, J. H. Surface assembly of graphene oxide nanosheets on SiO₂ particles for the selective isolation of hemoglobin. **Chemistry-A European Journal**, v. 17, n. 17, p. 4864-4870, 2011.

LIU, J. YANG, H.; ZHEN, V. G.; POH, C. K.; CHAURASIA, A.; LUO, C. J.; WU, X.; YEOW, D. K. L.; SAHOO, N. G.; LIN, J.; SHEN, Z. A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core. **RSC Advances**, v. 3, n. 29, p. 11745-11750, 2013.

LIU, T.; YANHUI, L.; DU, Q.; SUN, J.; JIAO, Y.; YANG, G.; WANG, Z.; XIA, Y.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, p. 197-203, 2012a.

LIU, W.W.; CHAI, S. P.; MOHAMED, A. R.; HASHIM, U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: a review on the past and recent developments. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1171-1185, 2014.

LIU, Y.; SHEN, L. From Langmuir kinetics to first-and second-order rate equations for adsorption. **Langmuir**, v. 24, n. 20, p. 11625-11630, 2008.

LU, J.; YANG, J.; WANG, J.; LIM, A.; WANG, S.; LOH, K. S. One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids. **ACS nano**, v. 3, n. 8, p. 2367-2375, 2009.

MA, Z.; LIU, D.; ZHU, Y.; LI, Z.; LI, Z.; TIAN, H.; LIU, H. Graphene oxide/chitin nanofibril composite foams as column adsorbents for aqueous pollutants. **Carbohydrate polymers**, v. 144, p. 230-237, 2016.

MÁCOVÁ, Z.; Bouzek, K.; urticária, J; Sharma, V. K.; Terryn, R. J.; Baum, J. C. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate (VI). **Electrochimica acta**, v. 54, n. 10, p. 2673-2683, 2009.

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

MALEKI, M. S.; MORADI, O.; TAHMASEBI, S. Adsorption of albumin by gold nanoparticles: Equilibrium and thermodynamics studies. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S491-S502, 2017.

MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIM, J. M.; SINITSKII, A. S.; 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.

MARSELLI, B.; Garcia-Gomez, J.; Michaud, P. A.; Rodrigo, M. A. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D79-D83, 2003.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3-4, p. 105-145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; DOS SANTOS, E. V.; DE ARAÚJO, D. M.; PANIZZA, M. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 674, p. 103-107, 2012.

MATHEW, M. L.; GOPALAKRISHNAN, A.; ARAVINDAKUMAR, C. T.; ARAVIND, U. K. Low-cost multilayered green fiber for the treatment of textile industry waste water. **Journal of hazardous materials**, v. 365, p. 297-305, 2019.

MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.

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

MOHAN, V. B.; LAU, K. T.; HUI, D.; BHATTACHARYYA, D. Graphene-based materials and their composites: a review on production, applications and product limitations. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 200-220, 2018.

MOLUGARAM, K.; Rao, G. S.; Shah, A.; Davergave, N. **Statistical techniques for transportation engineering**. Chapter 9. Kingdown: Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017.

MUNUERA, J. M.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; AYÁN-VARELA, M.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓNA, J. M. D. High quality, low oxygen content and biocompatible graphene nanosheets obtained by anodic exfoliation of different graphite types. **Carbon**, v. 94, p. 729-739, 2015.

MUTHOOSAMY, K.; MANICKAM, S. State of the art and recent advances in the ultrasound-assisted synthesis, exfoliation and functionalization of graphene derivatives. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2017.

MUZYKA, R.; WOKA, M. K.; SMĘDOWSKIA, L.; DÍEZ, N.; GRYGLEWICZ, G. Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. **New Carbon Materials**, v. 32, n. 1, p. 15-20, 2017.

NAJAFABADI, A. T.; GYENGE, E. High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: Novel ionic liquid (IL)–acetonitrile electrolyte with low IL content. **Carbon**, v. 71, p. 58-69, 2014.

NANDA, S. S.; KIM, M. J.; YEOM, K. S.; AN, S. S. A.; JU, H.; YI, D. K. Raman spectrum of graphene with its versatile future perspectives. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 125-131, 2016.

NASRULLAH, A.; KHAN, H.; KHAN, A. S.; MUHAMMAD, N.; MAN, Z.; KHAN, F. U.; ULLAH, Z. Calligonum polygonoides biomass as a low-cost adsorbent: surface characterization and methylene blue adsorption characteristics. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 16, p. 7345-7357, 2016.

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

NIU, Y.; FANG, Q.; ZHANG, X.; ZHANG, P.; LI, Y. Reduction and structural evolution of graphene oxide sheets under hydrothermal treatment. **Physics Letters A**, v. 380, n. 38, p. 3128-3132, 2016.

NOEL, M.; SANTHANAM, R. Electrochemistry of graphite intercalation compounds. **Journal of Power Sources**, v. 72, n. 1, p. 53-65, 1998.

NOVAK, L. T.; ADRIANO, D. C. Phosphorus Movement in Soils: Soil-Orthophosphate Reaction Kinetics¹. **Journal of Environmental Quality**, v. 4, n. 2, p. 261-266, 1975.

NOVOSELOV, K. S.; FALKO, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G.; KIM, K. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

NTULI, F.; IKHU-OBOREGBE, D.; KUIPA, P.K.; MUZENDA, E.; BELAID, M. **Characterization of effluent from textile wet finishing operations**. In: World Congress on Engineering and Computer Science, San Francisco. v. 1. p. 69-74. 2009.

OTHMAN, N. H.; ALIAS, N. H.; SHAHRUDDIN, M. Z.; BAKAR, N. F. A.; NIK, N. R.; LAU, W. J. Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2803-2811, 2018.

PANZER, R. E.; ELVING, P. J. Nature of the surface compounds and reactions observed on graphite electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 20, n. 9, p. 635-647, 1975.

PARKER, A. J.; DICKINSON, J. W.; BOXALL, C.; JOYCE, M. J. An electrochemical method for the production of graphite oxide. **ECS Transactions**, v. 53, n. 14, p. 23-32, 2013.

PARVEZ, K.; YANG, S.; FENG, X.; MÜLLEN, K. Exfoliation of graphene via wet chemical routes. **Synthetic Metals**, v. 210, p. 123-132, 2015.

PARVEZ, K.; WU, S.; LI, R.; LIU, X.; GRAF, R.; FENG, X.; MULLEN, K. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 16, p. 6083-6091, 2014.

PATON, K. R.; VARRLA, E.; COLEMAN, J. N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. **Nature materials**, v. 13, n. 6, p. 624-630, 2014.

PEI, S.; CHENG, H. M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210-3228, 2012.

PENG, F.; LUO, T.; QIU, L.; YUAN, Y. An easy method to synthesize graphene oxide-FeOOH composites and their potential application in water purification. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 6, p. 2180-2185, 2013.

PENG, W.; LI, H.; LIU, Y.; SONG, S. Does silicate mineral impurities in natural graphite affect the characteristics of synthesized graphene?. **Materials Research Bulletin**, v. 74, p. 333-339, 2016a.

PENG, W.; LI, H.; LIU, Y.; SONG, S. Adsorption of methylene blue on graphene oxide prepared from amorphous graphite: Effects of pH and foreign ions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 82-87, 2016b.

PENG, W.; LI, H.; LIU, Y.; SONG, S. Comparison of Pb (II) adsorption onto graphene oxide prepared from natural graphites: Diagramming the Pb (II) adsorption sites. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 620-627, 2016c.

PIZATO, E.; LOPES, A. C.; ROCHA, R. D. C.; BARBOSA, A. M.; DA CUNHA, M. A. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 5, 2017.

PUMERA, M. Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids. **Electrochemistry Communications**, v. 36, p. 14-18, 2013.

PURI, C.; SUMANA, G. Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 102-112, 2018.

QI, C.; ZHAO, Q.; LIN, Y.; WU, D. Graphene oxide/chitosan sponge as a novel filtering material for the removal of dye from water. **Journal of colloid and interface science**, v. 517, p. 18-27, 2018.

QI, Y.; YANG, M.; XU, W.; HE, S.; MEN, Y. Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions. **Journal of colloid and interface science**, v. 486, p. 84-96, 2017.

QIU, H.; QIU, F.; HAN, X.; LI, J.; YANG, J. Microwave-irradiated preparation of reduced graphene oxide-Ni nanostructures and their enhanced performance for catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Applied Surface Science**, v. 407, p. 509-517, 2017.

RAJU, G. B.; Karuppiyah, M. T.; Latha, S. S.; Priya, D. L.; Parvati, S.; Prabhakar, S. Electrochemical pretreatment of textile effluents and effect of electrode materials on the removal of organics. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 167-174, 2009.

RAMESHA, G. K.; KUMARA, V. A.; MURALIDHARA, H. B. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. **J. Colloid Interface Sci.** v. 361, p. 270-277, 2011.

RAMOS-GALICIA, L.; MENDEZ, N.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A. L.; ESPINDOLA-GONZALEZ, A.; GALINDO-ESQUIVEL, I. R.; FUENTES-RAMIREZ, R.; VELASCO-SANTOS, C. Improved performance of an epoxy matrix as a result of combining graphene oxide and reduced graphene. **International Journal of Polymer Science**, v. 2013.

RAO, K. S.; SENTHILNATHAN, J.; LIU, Y. F.; YOSHIMURA, M. Role of peroxide ions in formation of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite. **Scientific reports**, v. 4, 2014.

REGALBUTO JR, ROBLES JO. **The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation**. Univ. Illinois: Chicago. v. 13, 2004.

REN, F.; LI, Z.; TAN, W. Z.; LIU, X. H.; SUN, Z. F.; REN, P. G.; YAN, D. X. Facile preparation of 3D regenerated cellulose/graphene oxide composite aerogel with high-efficiency adsorption towards methylene blue. **Journal of colloid and interface science**, v. 532, p. 58-67, 2018.

RIVERA, M.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. Á. Development of an electrochemical cell for the removal of Reactive Black 5. **Desalination**, v. 274, n. 1-3, p. 39-43, 2011.

ROMERO, A.; LOPEZ, M. P. L.; SILVA, L. S.; VALVERDE, J. L.; CARRERO, A. P. Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 203, p. 284-292, 2018.

RUSSO, P.; D'Urso, L.; Hu, A.; Zhou, N.; Compagnin, G. In liquid laser treated graphene oxide for dye removal. **Applied Surface Science**, v. 348, p. 85-91, 2015.

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

SAFARPOUR, M.; KHATAEE, A. Graphene-Based Materials for Water Purification. In: **Nanoscale Materials in Water Purification**. Elsevier, 2019. p. 383-430.

SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis Route of Reduced Graphene Oxide Via Thermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Oxide. **Materials Chemistry and Physics**, 2018.

SANROMAN, M. A.; PAZOS, M.; RICART, M. T.; CAMESELLE, C. Decolourisation of textile indigo dye by DC electric current. **Engineering Geology**, v. 77, n. 3-4, p. 253-261, 2005.

SATHEESH, K.; JAYAVEL, R. Synthesis and electrochemical properties of reduced graphene oxide via chemical reduction using thiourea as a reducing agent. **Materials Letters**, v. 113, p. 5-8, 2013.

SAXENA, S.; TYSON, T. A.; SHUKLA, S.; NEGUSSE, E.; CHEN, H.; BAI, J. Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 1, p. 013104, 2011.

SEGUNDO, J. E. D.V.; VILAR, O. V. 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.

SEN, S.; DEMIRER, G. N. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. **Water Research**, v. 37, n. 8, p. 1868-1878, 2003.

SERIKAWA, R. M.; ISAKA, M.; SU, T.; Q.; USUI, T.; NISHIMURA, H.; SATO, S. H. Wet electrolytic oxidation of organic pollutants in wastewater treatment. **Journal of applied electrochemistry**, v. 30, n. 7, p. 875-883, 2000.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; BRYCE, D. L. **Spectrometric identification of organic compounds**. 8^a Ed. Cap. 2. New York: John Wiley & sons, 2014, 78-97p.

SHAM, A. Y. W.; NOTLEY, S. M. Adsorption of organic dyes from aqueous solutions using surfactant exfoliated graphene. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 495-504, 2018.

SHAMAILA, S.; SAJJAD, A. K L.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 458-477, 2016.

SHEN, L.; LIU, Y.; PAUL, E. A simple geometric approach for simplification of Langmuir kinetics for adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 349, n. 1-3, p. 78-82, 2009.

SINGH, R. K.; KUMAR, R.; SINGH, D. P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 69, p. 64993-65011, 2016.

SITKO, R. TUREK, E.; ZAWISZA, B.; MALICKA, E.; TALIK, E.; HEIMANN, J.; GAGOR, A.; FEIST, B.; ROMAN, W. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 16, p. 5682-5689, 2013.

STANKOVICH, S. DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; BINH, Y. W. S.; NGUYEN, T.; RUOFFA, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.

ŠTENGL, V.; HENYCH, J.; SLUŠNÁ, M.; ECORCHAR, P. Ultrasound exfoliation of inorganic analogues of graphene. **Nanoscale research letters**, v. 9, n. 1, p. 167, 2014.

SU, C. Y.; XU, Y.; ZHANG, W.; ZHAO, J.; TANG, X.; TSAI, C. H.; LI, L. J. Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 23, p. 5674-5680, 2009.

SUMANASEKERA, G. U.; ALLEN, J. L.; FANG, S. L.; LOPER, A. L, RAO, A. M.; EKLUND, P.C. Electrochemical oxidation of single wall carbon nanotube bundles in sulfuric acid. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 21, p. 4292-4297, 1999.

SUSLICK, K. S.; PRICE, G. J. Applications of ultrasound to materials chemistry. **Annual Review of Materials Science**, v. 29, n. 1, p. 295-326, 1999.

TAN, P.; BI, Q.; HU, Y.; FANG, Z.; CHEN, Y.; CHENG, J. Effect of the degree of oxidation and defects of graphene oxide on adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 1141-1151, 2017.

TANG, C.; YU, P.; TANG, L. S.; WANG, Q. Y.; BAO, R. Y.; LIU, Z. Y.; YANG, M. B.; YANG, W. Tannic acid functionalized graphene hydrogel for organic dye adsorption. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 165, p. 299-306, 2018.

THOMAS, S.; THOMAS, R.; ZACHARIAH, A. K; MISHRA, R. K. 1st Ed. Vol 2. **Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization**. Netherlands: Elsevier, 2017.

TIWARI, S. K.; Huczko, A.; De Adhikaria, R.O.; Nayak, G. C. Facile electrochemical synthesis of few layered graphene from discharged battery electrode and its application for energy storage. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 556-565, 2017.

TIEN, C.; RAMARAO, B. V. Further examination of the relationship between the Langmuir kinetics and the Lagergren and the second-order rate models of batch adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 136, p. 303-308, 2014.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: a comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671-2682, 2016.

TROMBINI, R. B.; DOI, S. M. O. Remoção de cor e análises físico-química de efluentes de indústrias têxteis tratados com *Ganoderma spp*. **Revista Fapciência**, v. 9, n. 12, p. 101-122.

TU, T. H.; CAM, P. T. N.; HUY, L. V. T.; PHONG, M. T.; NAM, H. M.; HIEU, N. H. Synthesis and application of graphene oxide aerogel as an adsorbent for removal of dyes from water. **Materials Letters**, v. 238, p. 134-137, 2019.

VAN THANH, D.; OANH, P. P.; HUONG, D. T. Ultrasonic-assisted cathodic electrochemical discharge for graphene synthesis. **Ultrason. Sonochem.** v. 34, p. 978-983. 2017.

VIKRANT K, GIRI BS, RAZA N, et al. Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges. *Bioresour. Technol.* v. 253, p. 355-367. 2018

WALLACE, P. The band theory of graphite. **Physical Review**, v. 71, n. 9, p. 622, 1947.

WANG, F. Effect of oxygen-containing functional groups on the adsorption of cationic dye by magnetic graphene nanosheets. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 128, p. 155-161, 2017.

WANG, J.; Manga, K. K.; Bao, Q.; Loh, K. P. High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 23, p. 8888-8891, 2011.

WANG, R.; Liu, y.; Zhang, Y.; Wang, L.; Yang, G.; Shen, F.; Deng, S.; Zhang, X.; He, Y.; Luo, L. A simplified chemical reduction method for preparation of graphene: Dispersity, reducibility and mechanism. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 19042-19046, 2016.

WANG, S; Ning, H.; Hu, N.; Huang, K.; Weng, S.; Wu, X.; Wu, L.; Liu, J.; Alamusi, J. L. Preparation and characterization of graphene oxide/silk fibroin hybrid aerogel for dye and heavy metal adsorption. **Composites Part B: Engineering**. v. 163, p. 716-722, 2018.

WHITENER, K. E.; SHEEHAN, P. E. Graphene synthesis. **Diamond and Related Materials**. v. 46, p. 25-34, 2014.

WU, Z.; YUAN, H.; WU, X. Z. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. **Water research**, v. 67, p. 330-344, 2014.

XU, C; SHI, X.; JI, A.; SHI, L.; ZHOU, L.; CUI, Y. Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants. **PloS one**, v. 10, n. 12, p. e0144842, 2015.

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

XUE, Z.; ZHAO, S.; ZHAO, Z.; LI, P. Thermodynamics of dye adsorption on electrochemically exfoliated graphene. **Journal of materials science**, v. 51, n. 10, p. 4928-4941, 2016.

YAHIAOUI, M.; Hadoun, H.; Toumert, I.; Hassani, A. Determination of kinetic parameters of *Phlomis bovei* de Noé using thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, v. 196, p. 441-447, 2015.

YAN, H.; TAO, X.; YANG, Z.; LI, K.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue. **Journal of hazardous materials**, v. 268, p. 191-198, 2014.

YANG, Y.; XIE, Y.; PANG, L.; LI, M.; SONG, X.; WEN, J.; ZHAO, H. Preparation of reduced graphene oxide/poly (acrylamide) nanocomposite and its adsorption of Pb (II) and methylene blue. **Langmuir**, v. 29, n. 34, p. 10727-10736, 2013.

YANG, S. T.; CHEN, S.; CHANG, Y.; CAO, A.; LIU, Y.; WANG, H. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of colloid and interface science**, v. 359, n. 1, p. 24-29, 2011.

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

YANG, Y.; Yua, W.; Hea, S.; Yua, S.; Chena, S.; Lua, L.; Shua, Z.; Cuia, H.; Zhang, Y.; Jin, H. Rapid adsorption of cationic dye-methylene blue on the modified montmorillonite/graphene oxide composites. *Applied Clay Science*, v. 168, p. 304-311, 2019.

YOU, X; CHANG, J. H.; JU, B. K.; PAK, J. J. An electrochemical route to graphene oxide. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 11, n. 7, p. 5965-5968, 2011.

YU, C.; WANG, C.; CHEN, S. Facile access to graphene oxide from ferro-induced oxidation. *Scientific reports*, v. 6, p. 17071-17078, 2016.

YU, L WANG, W.; XU, L.; CHEN, M.; FU, J.; WU, D.; LIAN, Y. Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide. *Journal of Environmental Sciences*, 2018. v. 67, p. 171-178, 2018.

YU, P.; LOWE, S. E.; SIMON, G. P.; ZHONG, Y. L. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 20, n. 5, p. 329-338, 2015.

YUAN, B.; BAO, C.; QIAN, X.; WEN, P.; XING, W.; SONG, L.; HU, Y. A facile approach to prepare graphene via solvothermal reduction of graphite oxide. *Materials Research Bulletin*, v. 55, p. 48-52, 2014.

YUSUF, M.; ELFGHI, F. M ; ZAIDI, S. A.; ABDULLAHAB, E. C.; KHAN, M. A. Applications of graphene and its derivatives as an adsorbent for heavy metal and dye removal: a systematic and comprehensive overview. *RSC Advances*. v. 5, n. 62, p. 50392-50420, 2015.

ZAABA NI, FOO KL, HASHIM U, et al. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Eng.*v. 184, p. 469–477. 2017

ZAMANI, S.; TABRIZI, N. S. Removal of methylene blue from water by graphene oxide aerogel: thermodynamic, kinetic, and equilibrium modeling. *Research on Chemical Intermediates*, v. 41, n. 10, p. 7945-7963, 2015.

ZAROUAL, Z.; AZZI. M.; SAIB, N. Chainet. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous materials*, v. 131, n. 1-3, p. 73-78, 2006.

ZENG, S.; DUAN, S.; TANG, R.; LI, L.; LIU, C.; SUN, D. Magnetically separable Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption. *Chemical Engineering*

Journal. v. 258, p. 218–228. 2014

ZHANG, W.; ZHOU, C.; ZHOU, W. Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** v. 87, p. 86-90, 2011.

ZHANG, J.; YANG, H.; SHEN, G.; CHENG, P.; ZHANG, J.; GUO, S. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. **Chemical Communications**, v. 46, n. 7, p. 1112-1114, 2010.

ZHONG, Y.; ZHEN, Z.; ZHU, H. Graphene: Fundamental research and potential applications. **FlatChem**, v. 4, p. 20-32, 2017.

ZHU, S.; ZHUA, S.; LIU, U. G.; LIU, S. B.; ZENG, G. M.; JIANG, L. H.; TAN, X. F.; ZHOU, L.; ZENG, W.; LIA, T. T.; YANG, C. P. Adsorption of emerging contaminant metformin using graphene oxide. **Chemosphere**, v. 179, p. 20-28, 2017.

ZONG, P.; WANG, S.; ZHAO, Y.; WANG, H.; PAN, H.; HE, C. Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U (VI) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 45-52, 2013.

ZUCCARO, L. Krieg, J.; Desideri, A.; Kern, K.; Balasubramanian, K. Tuning the isoelectric point of graphene by electrochemical functionalization. **Scientific reports**, v. 5, p. 11794, 2015.