



RÉGIS VINÍCIUS ALVES DE ABREU

**OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM SUPERFÍCIE
MODIFICADA PARA APLICAÇÕES EM CATÁLISE
AMBIENTAL**

LAVRAS – MG

2020

RÉGIS VINÍCIUS ALVES DE ABREU

**OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM SUPERFÍCIE
MODIFICADA PARA APLICAÇÕES EM CATÁLISE
AMBIENTAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS – MG

2020

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Abreu, Regis Vinícius Alves.

Obtenção do óxido de grafeno com superfície modificada para aplicações em catálise ambiental / Regis Vinícius Alves Abreu. - 2020.

69 p. : il.

Orientador(a): Mario Cesar Guerreiro.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. Catálise heterogênea. 2. Nanocatalisadores. 3. Óxido de grafeno. I. Guerreiro, Mario Cesar. II. Título.

RÉGIS VINÍCIUS ALVES DE ABREU

**OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM SUPERFÍCIE MODIFICADA
PARA APLICAÇÕES EM CATÁLISE AMBIENTAL**

**OBTAINING GRAPHENE OXIDE WITH MODIFIED SURFACE FOR
APPLICATIONS IN ENVIRONMENTAL CATALYSIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA 20 de fevereiro 2020.
Dr. Mário Cesar Guerreiro, UFLA.
Dr. Jonas Leal Neto, UFLA.
Dra. Eliane Cristina de Resende, IFMG-BambuÍ.

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

Orientador

LAVRAS – MG

2020

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela minha vida e por toda a sabedoria que me confiou para que eu pudesse chegar até aqui. Em todas as circunstâncias Deus se fez presente, me fortalecendo e me preparando, me dando força para sonhar e realizar os meus sonhos. Muito obrigado por mais essa etapa vencida.

Agradeço ao meu pai, Rubens Guilherme de Abreu, pelo total apoio, por me demonstrar o quão nobre é o homem trabalhador. À minha mãe, Débora Maria Alves (in memorian), que por sua persistência para vencer, será sempre a minha inspiração. Muito obrigado, por todo apoio, companheirismo, conselhos e amor incondicional durante a minha jornada. Pude chegar até aqui por vocês e junto com vocês, este sonho realizado é nosso.

À minha irmã Giovana de Abreu e meu irmão Lucas Aurélis Alves de Abreu, pelo carinho, incentivo e amor. À minha bisavó Anita de Souza Roquini, com generosidade e lealdade, me revelou grandeza na simplicidade. Te agradeço de todo o coração. Aos demais familiares pelo apoio incondicional, sempre torceram por mim e demonstraram muito amor e carinho.

Aos amigos e amigas desta caminha que tornaram o processo mais leve e prazeroso. As amigas Hana, Letícia e Paloma, por todo o companheirismo, vocês alegam os meus dias e estiveram, a todo momento, junto a mim nesta etapa.

Ao meu grande mestre e orientador desta jornada, Mario Cesar Guerreiro, que com toda a sabedoria e dedicação, me instruiu e incentivou a conhecer mais sobre os caminhos da catálise. Você, Mario, tornou possível, o meu sonho de ser mestre, muito obrigado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Atualmente, indústrias se deparam com desafios a respeito do destino de efluentes gerados por processos de produção, pois podem conter diversos Poluentes Orgânicos Persistentes (POP's) que afetam gravemente a saúde humana e o ecossistema natural, quando descartados de maneira incorreta. Com isso, novos materiais têm sido desenvolvidos para o tratamento de efluentes, como os nanocatalisadores compostos por Óxido de Grafeno (OG), pois apresentam uma relevante capacidade de adsorção, além da possibilidade de modificação de superfície, para serem utilizados em reações Tipo-Fenton heterogêneo. O OG foi sintetizado a partir da esfoliação do grafite comercial, pelo método de Hummers modificado e logo após realizou-se a ancoragem do ferro com o ácido oxálico na superfície do OG, obtendo o OG-Ox-Fe, a fim de realizar testes de adsorção e degradação da molécula modelo Azul de Metileno (AM). Assim, as caracterizações por FTIR-ATR, Raman, titulação de Bohem e TG, apresentaram a presença de grupos funcionais e ferro no OG modificado, evidenciando o sucesso da síntese. Pelos testes de adsorção, para o OG e OG-Ox-Fe, destacou-se o OG com a melhor adsorção de AM, sendo de $491,62 \text{ mg.g}^{-1}$ e $270,89 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente. Na avaliação da capacidade de adsorção do AM, para ambos os materiais, os dados se ajustam melhor ao modelo de isoterma de Langmuir quando comparado ao modelo de Freundlich. Com base nos resultados encontrados, a adsorção do AM para ambos materiais, trata-se de um processo termodinamicamente favorável, espontâneo, exotérmico e com desordem e aleatoriedade diminuídas na interface do adsorvente junto a solução. Além disso, para os testes de reações Tipo Fenton, as melhores condições de experimento foram a utilização de 200 mg de catalisador, 1,5 mL de H_2O_2 , 25°C em 100 mL de solução de AM 100 mg L^{-1} . Quanto ao reuso do catalisador, o OG-Ox-Fe se mostrou eficiente nos quatro ciclos de reuso realizados, sem haver uma perda considerável do material.

Palavras-chave: Catálise heterogênea, nanocatalisadores, óxido de grafeno modificado.

ABSTRACT

Currently, industries face challenges regarding the destination of effluents generated by production processes, as they may contain several Persistent Organic Pollutants (POPs) that seriously affect human health and the natural ecosystem, when incorrectly disposed of. With this, new materials have been developed for the treatment of effluents, such as nanocatalysts composed of Graphene Oxide (OG), as they have a relevant adsorption capacity, in addition to the possibility of surface modification, to be used in Fenton-like reactions heterogeneous. The OG was synthesized from the exfoliation of commercial graphite, using the modified Hummers method and soon after the iron was anchored with oxalic acid on the surface of the OG, obtaining the OG-Ox-Fe, in order to carry out tests of adsorption and degradation of the Methylene Blue (AM) model molecule. Thus, the characterizations by MEV, FTIR-ATR, Raman, Bohem and TG titration, showed the presence of functional groups and iron in the modified OG, showing the success of the synthesis. By the adsorption tests, for OG and OG-Ox-Fe, the OG with the best adsorption of AM stood out, being 491.62 mg.g^{-1} and 270.89 mg.g^{-1} respectively. In assessing the adsorption capacity of AM, for both materials, the data are better suited to the Langmuir isotherm model when compared to the Freundlich model. Based on the results found, the adsorption of AM for both materials is a thermodynamically favorable process, spontaneous, exothermic and with reduced disorder and randomness at the adsorbent interface with the solution. In addition, for the tests of Fenton-like reactions, the best experimental conditions were the use of 200 mg of catalyst, 1,5 mL of H_2O_2 , 25°C in 100 mL of AM 100 mg L^{-1} solution. Regarding the reuse of the catalyst, OG-Ox-Fe proved to be efficient in the four reuse cycles performed, without a considerable loss of material.

Key-words: Heterogeneous catalysis, nanocatalysts, modified graphene oxide.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	13
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1. Problemas socioambientais devido à contaminação de águas naturais	16
2.1.1. Efluentes industriais como possíveis contaminantes	16
2.1.2. Azul de metileno (AM).....	17
2.2. Catalisadores	17
2.2.1. Adsorventes sólidos	19
2.2.2. Processos Oxidativos Avançados - POA	20
2.3. Do grafite ao grafeno	22
2.4. Óxido de Grafeno.....	24
2.5. Reações de superfície.....	26
2.5.1. Ácido etanodióico	26
2.5.2. Reação de esterificação na superfície do óxido de grafeno com o ácido etanodióico	27
3. METODOLOGIA.....	30
3.1. Síntese dos materiais.....	30
3.1.1. Síntese do óxido de grafeno	30
3.1.2. Ancoragem do ácido oxálico e coordenação do ferro na superfície do óxido de grafeno	31
3.2. Caracterização de materiais	31
4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	32
4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho	32
4.2.3. Espectroscopia Raman	33

4.2.4. Análise Termogravimétrica.....	33
4.2.5. Titulação de Boehm	33
4.3. Testes cinéticos	34
4.3.1. Testes de adsorção	34
4.3.2. Testes catalíticos	34
4.4. Reciclabilidade do catalisador	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
5.2. Caracterizações.....	37
5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	37
5.2.2. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)	38
5.2.3. Espectroscopia Raman	39
5.2.4. Análises térmicas	41
5.2.5. Titulação de Boehm	42
5.3. Testes de adsorção	43
5.3.1. Curva de Calibração.....	43
5.3.2. Isotermas de adsorção	44
5.4. Análises termodinâmicas	47
5.5. Testes catalíticos.....	49
5.5.1. Evolução de oxigênio molecular.....	49
5.5.2. Fenton	52
5.5.2.1. Análise da variação concentração do corante	52
5.5.2.2. Análise da variação temperatura	53
5.5.2.3. Análise do aumento da quantidade de H ₂ O ₂	54
5.5.2.4. Análise da quantidade de catalisador	55

5.5.3. Reciclabilidade dos catalisadores	56
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Molécula de azul de metileno.	17
Figura 2: Reação Tipo Fenton para a mineralização de contaminantes orgânicos.	21
Figura 3: Alótropos de carbono.	22
Figura 4: A partir do grafite, obtém-se o grafeno, uma monocamada do grafite.	23
Figura 5: Ilustração da oxidação de grafite até a formação de óxido de grafeno, juntamente com as respectivas imagens de microscopia óptica de cada etapa.	25
Figura 6: Óxido de grafeno proposto por Lerf-Klinowski em 1996. .	26
Figura 7: Fórmula estrutural do ácido etanodióico.	27
Figura 8: Reação de esterificação da hidroxila na superfície do óxido de grafeno com o ácido etanodióico.	28
Figura 9: Esquema representativo da decomposição de H_2O_2	35
Figura 10: Imagens de MEV: grafite, OG e OG-Ox-Fe, respectivamente.	37
Figura 11: Espectros de FTIR-ATR para OG e Og-Ox-Fe.	38
Figura 12: Espectroscopia Raman para OG, Og-Ox-fe e grafite.	40
Figura 13: Análises termogravimétricas para OG e OG-Ox-Fe, respectivamente.	41
Figura 14: Curva de Calibração do azul de metileno.	44
Figura 15: : Isotermas de Langmuir e Frenundlich para (a) OG e (b) Og-Ox-Fe.	45
Figura 16: Isotermas de Langmuir para o OG (a), e Og-Ox-Fe (b), variando a temperatura.	48

Figura 17: Teste de evolução para o OG-Fe (a) e para o Og-Ox-Fe (b).	50
Figura 18: Efeito da variação da concentração de 100 mL de AM para o 200 mg de Og-Ox-Fe, a 25 ° C e 1,5 mL de H ₂ O ₂	52
Figura 19: Efeito da variação de temperatura para o 200 mg de Og-Ox- Fe, 100 mL de AM 100 mg L ⁻¹ , 1,5 mL de H ₂ O ₂	53
Figura 20: Efeito da dosagem de volume de H ₂ O ₂ para o 200 mg de Og- Ox-Fe, 25°C, 100 mL de AM 100 mg L ⁻¹	54
Figura 21: Efeito da dosagem de Og-Ox-Fe, a 25°C, 100 mL de AM 100 mg L ⁻¹ e 1,5 mL de H ₂ O ₂ (50% m/m).	55
Figura 22: Reciclabilidade do catalisador Og-Ox-Fe, a 25°C 100 mL de AM 100 mg L ⁻¹ e 1,5 mL de H ₂ O ₂ (50% m/m).	57
Figura 23: Sugestão de uso ideal e MEV para o catalisador Og-Ox-Fe.	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Acidez superficial e grupos funcionais ácidos presentes nos materiais.	42
Tabela 2: Parâmetros obtidos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o AM.	46
Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos utilizando o AM como adsorvente.	48

1. INTRODUÇÃO

O processo de desenvolvimento industrial traz consigo problemas relacionados à poluição dos recursos hídricos, devido a geração de águas residuais que podem conter substâncias orgânicas para as quais, há um tratamento pouco eficiente para a remoção de compostos orgânicos, antes de descartá-la no ambiente (LIMA; TONUCCI; LIBÂNIO; DE AQUINO, 2017). Desta maneira, a presença desses compostos pode prejudicar severamente o ecossistema local, bem como a saúde de milhares de pessoas que, ainda não tem suprimento adequado de água potável nem tampouco dispõem de saneamento básico seguro (DE CASTRO FARIA; MONTEIRO; AUER; ANGELO, 2017; RÍVEA MEDRI; ALESSANDRO; ELIANA GERTRUDES DE MACEDO; HELOIZA FERREIRA ALVES DO *et al.*, 2016).

Diante disso, tem-se os corantes, que são compostos amplamente utilizados em diferentes indústrias (BACH; TRAN; NGUYEN; PHAM *et al.*, 2018; DAHLAN; NG; PUSHPAMALAR, 2017). Entretanto, há sérios problemas ambientais relacionados ao descarte de efluentes contendo corantes de forma incorreta (WANG; TIAN; NING, 2014). Assim a molécula de AM é de difícil degradação natural, sendo necessário a utilização de meios remoção e/ou degradação desta molécula.

Nesse contexto, para o tratamento de águas residuais, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), como o tratamento Tipo-Fenton, sendo pertinente por geralmente apresentar baixo custo e fácil aplicação, quando comparado à outras técnicas dos POA. Assim, essa técnica fundamenta-se na geração de radicais hidroxilas a partir do H_2O_2 , que atuam na oxidação dos poluentes orgânicos, podendo transformá-los em água, dióxido de carbono sendo estas, moléculas menos nocivas ao ambiente e à saúde humana. Com isso, para potencializar o processo de tratamento Tipo-fenton, faz-se necessário o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, e, de maneira geral tem-se uma fase ativa suportada em material inerte com área superficial desenvolvida (RODRIGUES; BRASIL; BARROS; PEREIRA *et al.*, 2018; ZHAN; ZHU; XU, 2016; ZHONG; LIU; BAI; LIAO *et al.*, 2015).

Na atualidade, o grafeno e sua forma oxidada, óxido de grafeno, tem sido foco de pesquisas devido suas propriedades químicas e físicas, possuindo múltiplas aplicações. Assim, nanocatalisadores, como os baseados em óxido de grafeno modificado, tem se destacado como uma relevante alternativa no tratamento de águas residuais. Este fato é possível devido sua área superficial desenvolvida e elevada capacidade de adsorção, bem como a possibilidade de modificar sua superfície com metais de transição, como o ferro, que pode então viabilizar reações do Tipo-Fenton, pela formação de radicais HO• e assim, propiciar a oxidação de poluentes orgânicos (BRAMHAIHAH; PANDEY; SINGH; KAVITHA *et al.*, 2018; MAHDAVI; RAHMANI, 2016; YANG; TIAN; TANG; BAI *et al.*, 2017; YU; ZHANG; ZHANG; SU, 2017). O presente trabalho tem por objetivo a síntese e caracterização para um nanocatalisador de óxido de grafeno modificado com ácido oxálico e ferro (III) ancorados em sua superfície, a fim de avaliar sua capacidade de adsorção e atividade catalítica em reações Tipo-Fenton para propiciar a degradação do corante azul de metileno, sendo esta, uma molécula modelo que representa compostos orgânicos de difícil degradação natural.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Problemas socioambientais devido à contaminação de águas naturais

2.1.1. Efluentes industriais como possíveis contaminantes

Diversas indústrias se deparam com grandes problemas acerca do destino de efluentes gerados a partir da fabricação de produtos de diferentes setores, como alimentícios, farmacêuticos, têxtil, agrícolas, automobilísticos, dentre outros. Assim, muitos efluentes industriais, com um tratamento pouco eficiente ou sem um tratamento prévio, têm sido depositados diretamente em lagos, reservatórios, rios e mares, poluindo e contaminando a água com diferentes substâncias e, dentre elas, destaca-se a presença de compostos orgânicos (BOUDJELLAL; OUCI; GUENDOUZI; BENALI *et al.*, 2020; FONTENELE; MARTINS; QUIDUTE; MONTENEGRO JÚNIOR, 2010; REN; XU; ZHANG; ZHANG *et al.*, 2019; SOMSESTA; SRICHAROENCHAIKUL; AHT-ONG, 2020).

Nesta perspectiva, compostos orgânicos poluentes presentes em águas naturais, além de afetar a saúde humana, podem prejudicar seriamente o ecossistema local e à fauna aquática, como a diminuição na produção do esperma de peixes, feminização de machos, declínio na capacidade de reprodução, produção de células carcinogênicas (LIMA; TONUCCI; LIBÂNIO; DE AQUINO, 2017). Assim, diversos compostos orgânicos apresentaram elevado potencial de contaminação de águas naturais, principalmente por serem prejudiciais à saúde e por causarem desequilíbrio no ecossistema local, sendo que muitos destes compostos são difíceis de serem removidos, são denominados poluentes orgânicos persistentes (POPs), podendo levar muitos anos para serem degradados naturalmente (FONTENELE; MARTINS; QUIDUTE; MONTENEGRO JÚNIOR, 2010).

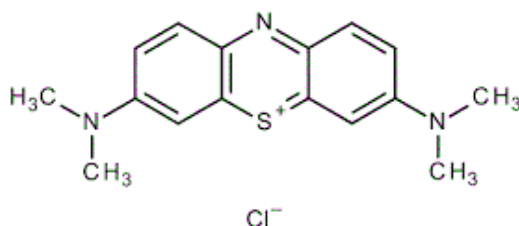
De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2018), a contaminação da água é um problema social relacionado à saúde e ao ambiente, que afeta mais de 25% da população mundial. Apesar da preocupação mundial a respeito da melhoria da qualidade da água e da infraestrutura sanitária, aproximadamente 2,1 bilhões de pessoas não têm acesso a um suprimento adequado de água potável e não dispõem de saneamento seguro (OMS, 2018). Assim, substâncias indesejáveis podem estar presentes em águas naturais, que são

utilizadas por uma parte considerável da população, e a falta de tratamento adequado necessário destas águas pode resultar em diversas doenças para estes consumidores.

2.1.2. Azul de metileno (AM)

Os corantes são compostos amplamente utilizados em diferentes indústrias, como têxtil, cosmética, farmacêutica, entre outras (BACH; TRAN; NGUYEN; PHAM *et al.*, 2018; DAHLAN; NG; PUSHPAMALAR, 2017). Todavia, há sérios problemas ambientais relacionados ao descarte de efluentes que, de maneira incorreta, afeta a vida aquática, ecossistema natural e até mesmo a qualidade de vida da população que não possuem tratamento de água adequado (WANG; TIAN; NING, 2014). A Figura 1 apresenta a fórmula química estrutural do azul de metileno, um corante catiônico, usado como molécula modelo em diferentes áreas de catálise.

Figura 1: Molécula de azul de metileno.



Fonte: Portal do clube da química (2018).

Assim tal molécula orgânica, AM, pode ser considerada estável devido a sua estrutura aromática, sendo de difícil biodegradação. Desta maneira, faz-se necessário a utilização de materiais que propiciam a remoção e/ou degradação desta molécula, como os catalisadores.

2.2. Catalisadores

A palavra catálise originou-se da palavra grega *katálusis* que significa dissolução ou mineralização, e foi adotado pelo químico J. J. Berzelius em 1836, para denominar uma

substância capaz de modificar a velocidade de uma reação, tornando possível reações inviáveis. Sendo assim, o termo é utilizado com o intuito de descrever uma substância que, de alguma forma, acelera uma reação por meio de um percurso cineticamente mais favorável, porém o catalisador não participa da estequiometria global da reação, ou seja, pode ser recuperado no final da reação a fim de ser reutilizado posteriormente (RINALDI; GARCIA; MARCINIUK; ROSSI *et al.*, 2007). Assim, reações lentas e/ou improváveis acontecem e, de forma mais rápida do que naturalmente aconteceria (RINALDI; GARCIA; MARCINIUK; ROSSI *et al.*, 2007).

Atualmente, há catalisadores de superfícies definidas e sem superfícies definidas. Catalisadores sem superfície definidas podem ser constituídos de gases ou líquidos. Já catalisadores de superfície definidas são sólidos, em que geralmente leva-se em consideração as propriedades físicas do material, como área superficial e sua capacidade de adsorção (WIDEGREN; FINKE, 2003).

Além disso, os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Na catálise homogênea o catalisador e os reagentes encontram-se no mesmo estado físico. Apesar de possuir alta seletividade, a catálise homogênea geralmente carece de grande investimento financeiro no processo de separação do catalisador, além da necessidade de utilizar um meio ácido em muitos processos.

Já a catálise heterogênea, contempla os reagentes fases diferentes do catalisador. Geralmente, catalisadores sólidos são escolhidos por apresentarem grande capacidade de adsorção, elevada área superficial e assim, propiciar reações de superfície. Alguns materiais adsorventes podem ser utilizados no tratamento de efluentes e como catalisadores heterogêneos e suporte para catalisadores em diversas áreas, tais como farmacêuticas, médica, química, entre outras (ZHU; WEN; XU; ZHU *et al.*, 2017).

Assim, catalisadores heterogêneos são amplamente aplicados industrialmente devido às vantagens que oferecem aos processos químicos, dentre elas a maior seletividade e melhor eficiência de separação catalisador/mistura reacional, o que proporciona uma redução de etapas e favorecendo então, a eliminação de resíduos (RODRIGUES; BRASIL; BARROS; PEREIRA *et al.*, 2018; SORRIBES; LIU; DOMÉNECH-CARBÓ; CORMA, 2018; ZHU; WEN; XU; ZHU *et al.*, 2017). Deste modo, optar pela catálise heterogênea ao invés da homogênea pode apresentar vantagens em relação aos aspectos econômicos e ambientais

(RODRIGUES; BRASIL; BARROS; PEREIRA *et al.*, 2018; ZHAN; ZHU; XU, 2016; ZHONG; LIU; BAI; LIAO *et al.*, 2015)

Desta forma, Noval et al. (2017) em sua pesquisa utilizou um catalisador metálico do tipo mássico, isso é, o próprio material é a fase ativa, para a reação. Entretanto, há também a possibilidade de uso de catalisadores impregnados, em que a fase ativa é fixada ou depositada. Com isso, a escolha do catalisador depende das características desejadas na reação em questão, uma vez que cada catalisador fornece diferentes vantagens de aplicações, desde pequenas até a utilização em escalas maiores (YUE, 2018).

Com o passar dos anos, a catálise heterogênea tornou-se uma relevante ferramenta tecnológica devido a sua utilização no setor industrial e suas vantagens econômicas. Com isso, este tipo de catálise vem sendo aplicada em várias transformações químicas a nível industrial mundial, como a produção de: combustíveis, fertilizantes, polímeros, fármacos, oxidação de álcool, podendo ser empregado também em processos ambientais, como no controle de emissão de poluentes e degradação de contaminantes, sendo a catálise heterogênea geralmente escolhida por poder ter o catalisador reutilizado em muitos processos, se tornando economicamente viável. Além disso, muitos desses processos de catálise heterogênea integraram o uso de catalisadores com tamanho de partículas nanométricas e magnéticas, podendo ser separados facilmente por processos eletromagnéticos (NOVAL; OCHOA PUENTES; CARRIAZO, 2017; ZALESKA-MEDYNSKA; MARCHELEK; DIAK; GRABOWSKA, 2016).

2.2.1. Adsorventes sólidos

Materiais adsorventes são amplamente utilizados no processo de adsorção para a remediação de águas residuais, podendo ser considerado financeiramente acessível e amplamente utilizado pela população, como o processo de filtração de água por meio de velas de filtro fabricadas com o adsorvato de carvão ativado. Assim, a adsorção trata-se de transferência de massa, que pode ocorrer em diferentes fases, como entre um sólido poroso e uma solução, onde o sólido, denominado adsorvato, acumula em sua superfície alguns compostos presentes em meio aquoso, denominado adsorventes, sendo possível retirar tais componentes da água (OLASUNKANMI; EBENSO, 2020).

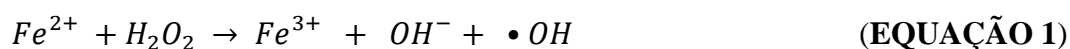
A adsorção pode ser categorizada de acordo com as forças presentes entre adsorvente e adsorvato, sendo a fisissorção, interações por forças de van der Waals e eletrostáticas, já a quimissorção por meio de ligações químicas. Desta forma, fatores como estrutura e polaridade do soluto, pH e temperatura do meio influenciam diretamente nos processos de adsorção, pois são capazes de influenciar as forças de atração entre o adsorvente e o adsorvato (BOUDJELLAL; OUCI; GUENDOUZI; BENALI *et al.*, 2020; WANG; ZHANG; GONG; ZHOU *et al.*, 2020).

2.2.2. Processos Oxidativos Avançados - POA

Os métodos de tratamentos utilizando os processos oxidativos avançados podem ser considerado uma forma relevante para o tratamento de águas residuais com compostos orgânicos difíceis de serem removidos. Assim, tais processos levam em consideração a produção de radicais que são fortes agentes oxidantes, como as hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que podem propiciar a degradação e até mesmo a mineralização de compostos orgânicos (AYOUB; VAN HULLEBUSCH; CASSIR; BERMOND, 2010).

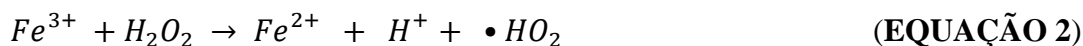
Assim, devido à baixa seletividade dos radicais hidroxilas, as reações de degradação de compostos orgânicos presentes são favorecidas, convertendo-os em compostos menos complexos e menos agressivos ao ambiente. Em condições de experimentação adequadas, com tempo suficiente, é possível haver a mineralização da molécula contaminante, sendo o produto final da degradação: dióxido de carbono, água e outros matérias inorgânicos (AYOUB; VAN HULLEBUSCH; CASSIR; BERMOND, 2010; CHENG; ZENG; HUANG; LAI *et al.*, 2016).

Dentre os POA, tem-se o processo Fenton clássico, proposto por Henry John Horstman Fenton (1984), que contempla a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), formando a radicais hidroxila que possuem um potencial de redução mais elevado que do H_2O_2 . A formação destes radicais livres apresenta-se na EQUAÇÃO 1 e 2:



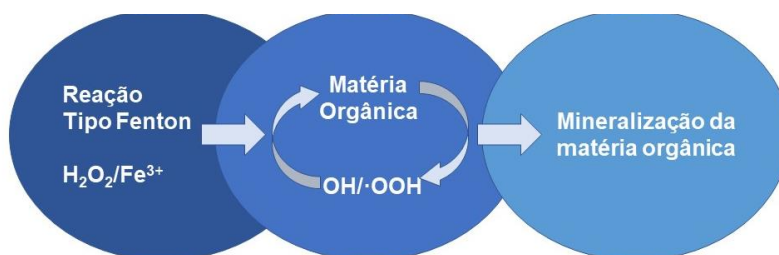
O ferro é um metal de transição, sendo um elemento abundante na crosta terrestre e, sua característica magnética, em alguns óxidos, permite a separação do ferro em solução aquosa por meio do uso de ímãs, sendo estas, uma característica desejável no POA em catálise heterogênea (NOVAL; OCHOA PUENTES; CARRIAZO, 2017; ZALESKA-MEDYNSKA; MARCHELEK; DIAK; GRABOWSKA, 2016).

Para evitar a formação de resíduos indesejados, como o lodo formado no Fenton clássico, é possível utilizar a reação Tipo Fenton em que utiliza-se o Fe^{3+} , que apesar de ter uma velocidade inferior ao Fe^{2+} , é mais relevante, uma vez que, Fe^{3+} é o estado de oxidação do ferro mais abundante, sendo então mais acessível economicamente (ZHANG; LI; HUANG; WANG *et al.*, 2017). Assim, as EQUAÇÕES 2 e 1 representam a decomposição do peróxido de hidrogênio, na reação Tipo Fenton:



Apesar do Fe^{3+} gerar o Fe^{2+} , o Fe^{2+} reage com uma nova molécula de peróxido. Assim, o ferro é considerado um metal relevante na formação de radicais capazes de oxidar moléculas orgânicas contaminantes. De maneira simplificada, a FIGURA 2 apresenta o funcionamento do processo descrito.

Figura 2: Reação Tipo Fenton para a mineralização de contaminantes orgânicos.



Fonte: Próprio autor (2018).

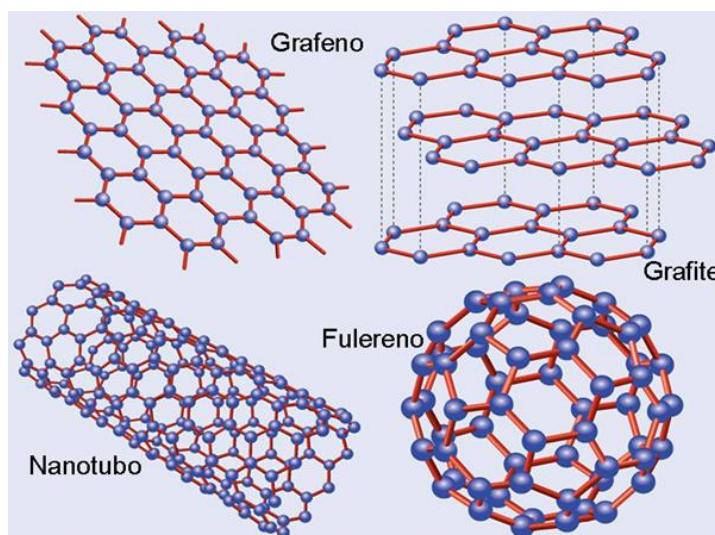
Assim, para potencializar este processo, é possível fixar o Ferro na superfície de materiais sólidos com elevada área superficial, aumentando a reatividade ferro no meio,

favorecendo ainda mais o processo de degradação (AYOUB; VAN HULLEBUSCH; CASSIR; BERMOND, 2010). Com isso, materiais como o óxido de grafeno, obtido do grafite, podem ser utilizados como base para fixar uma maior quantidade de ferro no catalisador.

2.3. Do grafite ao grafeno

O grafite comumente apresenta-se na estrutura cristalina em fase hexagonal e/ou romboédrica, do tipo lamelar, com camadas de grafeno em sua estrutura ligadas entre si por interações de van der Waals. O grafite apresenta-se como um bom condutor de calor e eletricidade e, além disso, pode ser considerado o alótropo de carbono mais abundante na natureza (MEHL; MATOS; NEIVA; DOMINGUES *et al.*, 2014). De acordo com a definição proposta pela IUPAC (1997) a alotropia pode ser considerada uma propriedade de alguns elementos químicos de se apresentarem com formas e propriedades físicas diferentes, tais como densidade, organização espacial e condutividade. Além do diamante, o carbono apresenta outros alótropos, como representado na Figura 3.

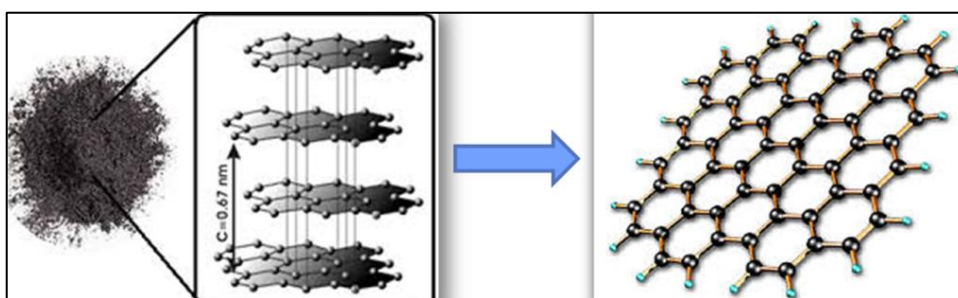
Figura 3: Alótropos de carbono.



Fonte: Inovações tecnológicas: grafeno e suas aplicações (2013).

Assim, o alótropo grafeno, cujo nome é dado a uma monocamada plana de átomos de carbono da estrutura do grafite, com hibridização sp^2 , possui átomos organizados em ordem regular em uma rede tridimensional (SIDHUREDDY; THIRUPPATHI; CHEN, 2017; ZHANG; FU; WANG, 2018). A partir das propriedades eletrônicas do grafite, o físico canadense P.R. Wallace em 1947, observou, teoricamente, uma dispersão linear para o grafeno, sendo uma lâmina de carbono extremamente fina, com a espessura do tamanho de um diâmetro de um átomo, aproximadamente, que futuramente viria ser chamada de grafeno, como representado na FIGURA 4 (CHUA; PUMERA, 2013).

Figura 4: A partir do grafite, obtém-se o grafeno, uma monocamada do grafite.



Fonte: Do autor (2018) modificado (CHUA; PUMERA, 2013).

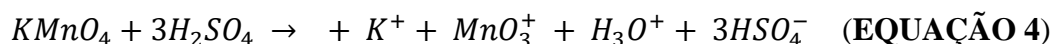
Posteriormente, em 2004, algumas de suas propriedades foram investigadas pelos cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov que, por esfoliação mecânica utilizando uma fita adesiva, separaram a folha de grafeno, sendo agraciados com o Prêmio Nobel de Física em 2010 (FILARDO BASSALO, 2011). Desde então, muitas pesquisas em todo o mundo estão sendo feitas a partir da atividade do grafeno, que podem ser utilizados em dispositivos eletrônicos flexíveis, sensores, células solares, assim como em materiais de grande resistência, uso em indústrias automobilísticas, aeronáutica, eletroquímica e suporte de catalisadores (BRAMHAIHAH; PANDEY; SINGH; KAVITHA *et al.*, 2018; WASALATHILAKE; LI; XU; YAN, 2020).

De acordo com (ROBINSON; BAILEY; O'DRISCOLL; VISONTAI *et al.*, 2017) e (ÁVILA; PEIXOTO; SILVA NETO; ÁVILA JUNIOR *et al.*, 2012) as nanoestruturas à base de carbono e as folhas de grafeno, vêm se destacando devido a suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, causando grandes interesses tecnológicos, industriais e ambientais. Os

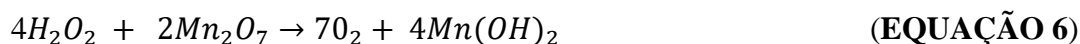
materiais constituído por grafeno têm sido foco de estudos nos dias atuais devido à sua alta área superficial, resistência mecânica, mobilidade eletrônica, facilidade de funcionalização, possibilidade de efeito sinérgico entre o material inorgânico e a camada de grafeno, inércia química e eletroquímica, boa biocompatibilidade, fácil modificação da superfície e facilidade de produção (BRAMHAIHAH; PANDEY; SINGH; KAVITHA *et al.*, 2018; MAHDAVI; RAHMANI, 2016; YANG; TIAN; TANG; BAI *et al.*, 2017; YU; ZHANG; ZHANG; SU, 2017).

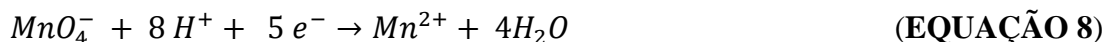
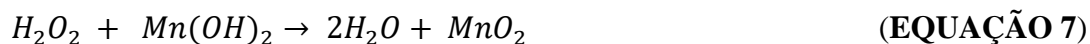
2.4. Óxido de Grafeno

A partir da oxidação do mineral grafite, é possível obter o óxido de grafeno. Assim, o grafeno funcionalizado como o óxido de grafeno tem aplicações tecnológicas e ambientais (LIU; SUN; PENG; YANG *et al.*, 2020; SAQUIB; HALDER, 2018; SHI; ZHAO; LI; HAN *et al.*, 2017; ZHANG; LI; HUANG; WANG *et al.*, 2017). A síntese mais utilizada é pelo método de Hummers, fundamentada pela reação entre o grafite juntamente com uma mistura de permanganato de potássio (KMnO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) (ZHANG; JIANG; ZHANG; ZHANG *et al.*, 2020). Assim, o H₂SO₄ ajuda na exfoliação do grafite como agente de intercalação nas suas camadas, propiciando a ação do agente oxidante (CHUA; PUMERA, 2013; DIMIEV; TOUR, 2014). As EQUAÇÕES 4 e 5 descrevem a formação do heptóxido de diamanganês (Mn₂O₇), sendo este, o agente oxidante pertinente a síntese do óxido de grafeno (SONG; LI; CHEN; LIU *et al.*, 2020).



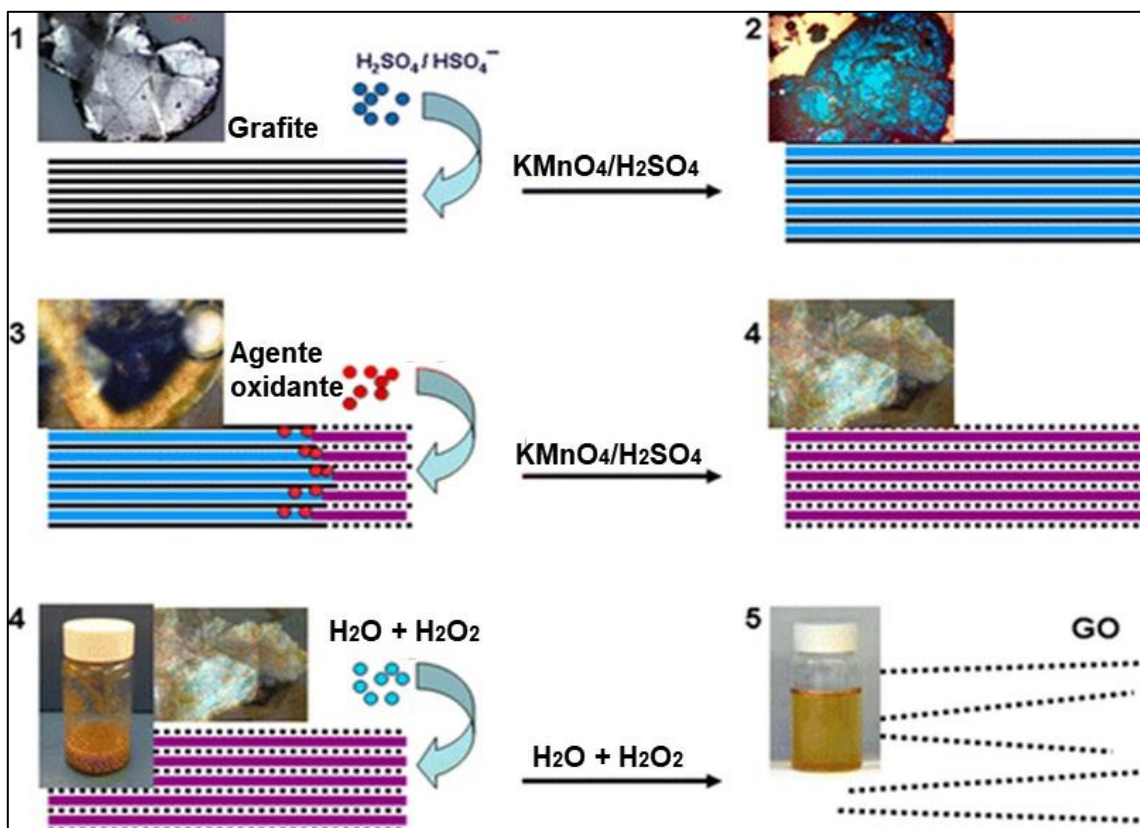
Com isso, ao finalizar da oxidação, adiciona-se o peróxido de hidrogênio para retirar o excesso de Mn₂O₇ remanescente e, adiciona-se água para propiciar a separação das camadas, formando então as folhas de óxido de grafeno.





Assim, o excesso de heptóxido de diamanganês reage com as hidroxilas formadas pela decomposição do H_2O_2 , podendo ser eliminado no final do processo, a fim de diminuir a presença de impurezas. Desta maneira, a Figura 5 representa, de maneira simplificada, o processo de oxidação do grafite ao óxido de grafeno.

Figura 5: Ilustração da oxidação de grafite até a formação de óxido de grafeno, juntamente com as respectivas imagens de microscopia óptica de cada etapa.



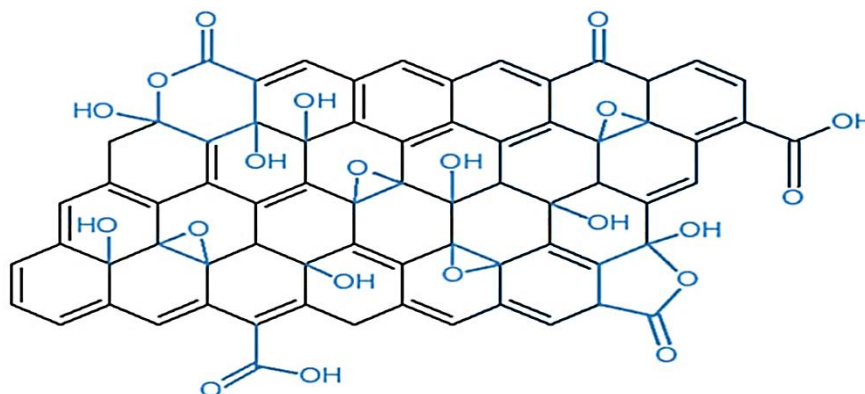
Legenda: OG: óxido de grafeno.

Fonte: Do autor (2019) adaptada (DIMIEV; TOUR, 2014).

Assim, a estrutura do grafite tende a se desordenar, considerando que as ligações sp^2 serão rompidas, levando à formação de carbonos tetraédricos com hibridização sp^3 , para comportarem os grupos funcionais oxigenados em sua superfície (MORIMOTO; SUZUKI; TAKEUCHI; KAWAGUCHI *et al.*, 2017). O óxido de grafeno pode ser considerado mais reativo, devido aos grupos funcionais oxigenados ligados covalentemente em sua superfície,

como representado na FIGURA 7, o que propicia a hidrofiliçidade para este material (CHUA; PUMERA, 2013; KYZAS; DELIYANNI; BIKIARIS; MITROPOULOS, 2018; LIU; SUN; PENG; YANG *et al.*, 2020).

Figura 6: Óxido de grafeno proposto por Lerf-Klinowski em 1996.



Fonte: Do autor (2018) modificado (CHUA; PUMERA, 2013).

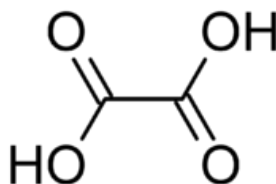
Os principais grupos funcionais são: hidroxilas, carboxilas, epóxis, ésteres e cetonas. Assim, tais grupos podem fixar outras moléculas ou íons metálicos em sua estrutura, por meio de forças eletrostáticas ou de ligação covalente e ligação covalente de coordenação (CHUA; PUMERA, 2013). Desta maneira, os óxidos de grafeno contendo grupos funcionais oxigenados e defeitos estruturais desempenham um importante papel em reações químicas, fornecendo locais de ancoragem para moléculas específicas, podendo facilitar a adsorção/dessorção de substâncias e alta taxa de transferência de elétrons (BRAMHAIHAH; PANDEY; SINGH; KAVITHA *et al.*, 2018; WANG; CHENG; KONG; CHENG, 2015; YUAN; YUAN; WU; JU *et al.*, 2018).

2.5. Reações de superfície

2.5.1. Ácido etanodióico

O ácido etanodióico ($H_2C_2O_4$), comumente chamado de ácido oxálico, é um ácido orgânico pertencente ao grupo de ácidos carboxílicos. O ácido oxálico pode ser encontrado na forma natural em plantas, tubérculos e frutas (FOGAÇA, 2018). Assim, a Figura 7 representa a molécula deste ácido.

Figura 7: Fórmula estrutural do ácido etanodióico.



Fonte: Portal do clube da química (2018).

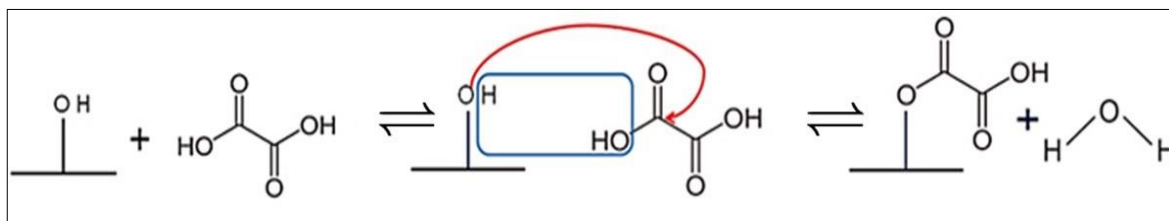
Por se tratar de um ácido carboxílico, o ácido oxálico é muito utilizado em reações de esterificação (WEI; LIU; LI; SHI *et al.*, 2012). Além disso, por ser um composto bidentado, este ácido é comumente utilizado em formação de complexos com íons metálicos, como o Ferro (III), que pode ter aplicabilidades catalíticas e ambientais (LUIZ; JOSÉ; MÁRCIO, 2013).

2.5.2. Reação de esterificação na superfície do óxido de grafeno com o ácido etanodióico

Dentre os grupos funcionais presentes na superfície do óxido de grafeno, tem-se a presença de diversas hidroxilas que, devido a eletronegatividade do oxigênio, podem atuar como uma base de Lewis, sendo doador de elétrons, exercendo a função de um nucleófilo. Assim, reações dessa base de Lewis com ácidos de Lewis são favorecidas, sendo o carbono da carbonila de outra molécula, como o ácido etanodióico, um ácido de Lewis, podendo reagir com o oxigênio das hidroxilas presentes em grupos funcionais, completando então, uma reação de esterificação (AYOUB; VAN HULLEBUSCH; CASSIR; BERMOND, 2010).

Desta maneira, para ocorrer uma reação de esterificação utilizam-se um ácido carboxílico e um álcool, consolidando a formação de éster e água. Neste caso, pode-se utilizar o ácido etanodióico como ácido carboxílico, favorecendo a reação descrita na Figura 8.

Figura 8: Reação de esterificação da hidroxila na superfície do óxido de grafeno com o ácido etanodióico.



Fonte: Próprio autor (2018).

O processo de ancoragem do ácido oxálico na superfície do óxido de grafeno é realizado a partir desta esterificação, sendo necessário, retirar a água formada, a fim de diminuir qualquer influência indesejável deste subproduto no processo de esterificação (AYOUB; VAN HULLEBUSCH; CASSIR; BERMOND, 2010). Desta maneira, pode-se utilizar o Fe(III) para se complexar com o ácido oxálico previamente ancorado na superfície do óxido de grafeno, com o intuito de favorecer a eficiência no processo de degradação do peróxido de hidrogênio no momento de gerar os radicais hidroxilas para realizar a reação Tipo Fenton.

Nesta perspectiva, Porahmad e Baharfhar (2018), em seu trabalho, sintetizaram um nanocatalisador altamente eficiente e durável compreendendo óxido de grafeno covalentemente funcionalizado com uma superbases orgânica, 1,1,3,3-tetrametilguanidina. A ancoragem de 1,1,3,3-tetrametilguanidina na superfície do óxido de grafeno se mostrou bem sucedida de acordo com seus resultados. O material híbrido sintetizado apresentou excelente atividade catalítica, comparável à da 1,1,3,3-tetrametilguanidina em catálise homogênea. O catalisador sintetizado pode ser facilmente recuperado por filtração e reutilizado por pelo menos sete vezes sem diminuição significativa no desempenho catalítico. O catalisador recuperado após sete ciclos foi totalmente caracterizado utilizando várias técnicas analíticas. Além disso, a estabilidade do catalisador em alta temperatura foi estudada, revelando que o material híbrido sintetizado poderia ser facilmente aplicado em altas temperaturas sem lixiviação significativa dos sítios ativos (PORAHMAD; BAHARFAR, 2018).

Wang et al. (2009) utilizaram surfactantes de sulfato aniônico para auxiliar na estabilização do grafeno em soluções aquosas e facilitar a automontagem de TiO₂, com

grafeno. Esses materiais híbridos de grafeno com TiO₂ nanoestruturados foram utilizados para a investigação das propriedades de extração de íons de lítio. Assim, os materiais híbridos mostraram a extração de íons de lítio significativamente aumentada com o compósito utilizado. A capacidade específica foi mais do que duplicada com altas taxas de carga, em comparação com a fase de TiO₂ puro. A capacidade melhorada com alta taxa de descarga de carga pode ser atribuída ao aumento da condutividade do eletrodo na presença de uma rede de grafeno percolada embutida nos eletrodos de óxido de metal (WANG; MI; SHI; BASSOUS *et al.*, 2018).

Nesta perspectiva, Mahdavi e Rahmani (2016) em sua pesquisa utilizaram nanopartículas de Paládio ancoradas na superfície de nano-folhas de óxido de grafeno, enxertadas com poliacrilamida, com o intuito de realizar testes catalíticos. A partir do material obtido, os autores encontraram resultados que evidenciaram que o sistema de catalisador preparado apresentou alta atividade catalítica e estabilidade, sendo que o catalisador pode ser reutilizado por pelo menos oito vezes sem perda significativa de sua atividade catalítica.

Com base no exposto, este trabalho tem por objetivo sintetizar e realizar testes de caracterização para um nanocatalisador de óxido de grafeno modificado com ácido oxálico e ferro (III) ancorado em sua superfície, a fim de avaliar sua atividade catalítica e a capacidade de adsorção e em reações Tipo-Fenton para propiciar a degradação do corante azul de metileno, sendo esta, uma molécula orgânica modelo que representa compostos orgânicos poluentes.

3. METODOLOGIA

3.1. Síntese dos materiais

3.1.1. Síntese do óxido de grafeno

Os métodos mais conhecidos para a síntese de óxido de grafeno (OG) são o método de Hoffman e o método de Hummers, todavia, o método de Hummers apresenta maior rendimento e mais grupos funcionais em sua superfície (KLÍMOVÁ; PUMERA; LUXA; JANKOVSKÝ *et al.*, 2016). Assim, é relevante o processo de síntese do óxido de grafeno de acordo com o método de Hummers modificado (COTE; KIM; HUANG, 2009; MORIMOTO; SUZUKI; TAKEUCHI; KAWAGUCHI *et al.*, 2017).

Em um becker foram adicionados 10 g de grafite (Micrograf HC 11), 10 g de KNO_3 e 460 mL de H_2SO_4 concentrado. A mistura foi colocada em banho de gelo sob agitação vigorosa por 4 horas, com rotação de 400 rpm. Em seguida, 60g de KMnO_4 foram gradativamente adicionados. Após o procedimento a mistura foi aquecida em banho-maria à 35 °C e mantida sob agitação por 2 h. Neste ponto, ocorreu a formação de uma suspensão de coloração verde-musgo, que caracteriza a formação da espécie oxidante.

Após este processo, adicionou-se 800 mL de água deionizada, e elevou-se a temperatura do banho-maria para 95°C, mantendo a agitação por 1 h. Após esse tempo, retira-se o aquecimento e adicionou-se 2 litros de água deionizada à suspensão, mantendo-se a agitação. Após o resfriamento da mistura à temperatura ambiente, 25°C, adicionou-se 60 mL de H_2O_2 30%, manteve-se a agitação por mais 1 h.

Neste momento, a suspensão tornou-se marrom, próxima a coloração castanha. Com o intuito de purificar o óxido de grafeno, preparou-se uma solução diluída de ácido clorídrico, HCl 5% (v/v), a fim de lavar o sólido obtido, por 5 vezes, sendo que a cada lavagem, deixou-se o óxido de grafeno decantando ou utiliza-se a centrifugação para acelerar a decantação. O sobrenadante nesta lavagem deve apresentar-se límpido, praticamente transparente.

Após isso, realizou-se a lavagem com água deionizada até atingir pH 5. O sobrenadante da lavagem com água apresentou-se mais escuro em relação a lavagem com

HCl. Todavia, é possível acelerar a decantação por centrifugação, como citado anteriormente. Por fim, colocou-se o produto em placas de petri para secagem em estufa ajustada em 40 °C por 48 h. Após, formou-se um filme de óxido de grafeno. Para a realização da esfoliação deste material, adicionou-se os filmes em 300 mL de água, em um becker, submetendo-o a sonificação durante 1 h (20 kHz, 30W).

O sobrenadante de cada lavagem foi reservado por 15 dias antes de ser descartado, para a decantação pequenas quantidades de óxido de grafeno ainda suspensos, aumentando o rendimento da síntese. Além disso, o sobrenadante foi encaminhado para uma estação de tratamento de resíduos, para reaproveitar possíveis reagentes utilizados e proceder o descarte adequado dos resíduos.

3.1.2. Ancoragem do ácido oxálico e coordenação do ferro na superfície do óxido de grafeno

Para a modificação da superfície do óxido de grafeno, a fim de ancorar o ácido oxálico, utilizou-se 3 g de óxido de grafeno, 100 mL de clorofórmio, 3 g de ácido oxálico e 0,1 g de sulfato de sódio, sendo o Na₂SO₄ adicionado para retirada da água produzida na reação de esterificação. Assim, em um balão de fundo redondo, com sistema de refluxo, submeteu-se estes reagentes durante o período de 24 horas, a temperatura de 40°C. Após este feito, o material obtido foi seco a 50°C durante 48 h, denominado de OG-Ox.

A coordenação do ferro na superfície do material foi realizada pesando 3 g de óxido de grafeno modificado, OG-Ox, e 4 g de nitrato de ferro (III), sendo presente 1,18 gramas de ferro, colocado em agitação por 4 horas em 100 ml de água deionizada. Após isso, o material foi direcionado a estufa e mantido a 40°C por 48 h, e denominado como OG-Ox-Fe.

3.2. Caracterização de materiais

Para identificar o óxido de grafeno, a ancoragem do ácido oxálico coordenado ao ferro em sua superfície e quantificar os grupos funcionais presentes, fez-se necessário à realização de caracterizações destes materiais. Assim, tem-se o objetivo de entender suas

características, como: morfologia, dimensões, distribuição atômica, sua estrutura, que se baseia na compreensão da estrutura atômica e das interações entre átomos e moléculas para assim, inferir sobre as propriedades que o óxido de grafeno e óxido de grafeno com superfície modificada apresentam.

4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para o estudo morfológico dos materiais. Além disso, essa técnica pode ser utilizada também para evidenciar a separação de folhas de grafeno durante o processo de esfoliação. Desta maneira, as análises foram realizadas no equipamento LEO EVO 40 XVP no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras - UFLA.

4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho

Para evidenciar a formação do óxido de grafeno, por se tratar de uma amostra sólida em filme, utilizou-se o modo reflexão total atenuada (ATR), em que as amostras foram colocadas em um suporte, não sendo necessário preparo prévio. Todavia, a amostra deve ter menos que 20 μm de espessura. Desta forma, a amostra foi colocada sobre um cristal e, quando o feixe de infravermelho atinge a superfície do cristal, sofre então o fenômeno de reflexão total. Com isso, o cristal atua como um guia de onda.

O Espectrômetro Varian 660 da Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) - UFLA é pertinente a esta análise, com acessório de refletância total atenuada da Pike Technologies modelo Gladi ATR (reflexão simples e cristal de diamante), selecionando a faixa espectral de 400 cm^{-1} a 4 cm^{-1} . Assim, os espectros formados na análise, fornecerão bandas correspondentes a ligações entre átomos presentes no óxido de grafeno.

4.2.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia de Raman dispensa a necessidade de tratamento prévio de amostra. A análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo - USP, por meio do equipamento Horiba de 532 nm, na faixa espectral de 800 a 3500 cm^{-1} . Com isso, lentes objetivas com o aumento de 50 vezes podem ser utilizadas para centrar o feixe sobre a amostra e, a potência de 1% da potência nominal do laser, é suficiente para realizar a análise, sem modificar o material.

4.2.4. Análise Termogravimétrica

Esta análise foi empregada com o objetivo de inferir sobre a estabilidade térmica dos materiais, bem como avaliar a composição química do óxido de grafeno. Para a análise termogravimétrica, utilizou-se o equipamento DTG-60 AH, da Shimadzu, submetendo as amostras a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 25 $^{\circ}\text{C}$ a 900 $^{\circ}\text{C}$, sobe fluxo de ar e gás inerte, N_2 , 50 mL/min, realizado no CAPQ – UFLA.

4.2.5. Titulação de Boehm

Para avaliar a acidez superficial dos materiais, realizou-se a retrotitulação dos grupos ácidos. Aproximadamente 0,10 g de cada material foram colocados em contato com 10 mL de soluções 0,05 mol L^{-1} de NaOH, NaHCO_3 , Na_2CO_3 e HCl, deixadas em agitação por 24 horas. Então, tendo os grupos ácidos sido neutralizados, realizou-se centrifugação e retirou-se alíquotas de 5 mL de cada sobrenadante. Nos recipientes contendo NaOH e NaHCO_3 , adicionou-se 10,0 mL de HCl 0,05 mol L^{-1} , nas alíquotas contendo Na_2CO_3 , 15,0 mL da mesma solução de HCl. As soluções foram borbulhadas com N_2 por 3 horas, realizando a titulação em um titulador automático Metrohm modelo Tritando 888, com solução padrão de NaOH 0,05 mol L^{-1} .

4.3. Testes cinéticos

4.3.1. Testes de adsorção

4.3.1.1 Curva de Calibração

Com o intuito de obter a relação entre a concentração e a absorvância do azul de metileno, pelo espectrofotômetro de UV-VIS (Shimadzu UV-1800), plotou-se uma curva de calibração a partir de soluções do corante com concentração de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg L⁻¹, e as absorvâncias obtidas. Assim, a partir de tratamentos estatísticos dos dados para o gráfico, foi possível encontrar a melhor reta que se ajusta aos pontos, empregando-se o método dos mínimos quadrados, a fim de obter a concentração correspondente a cada absorvância obtida.

4.3.1.2 Capacidade adsortiva e testes termodinâmicos

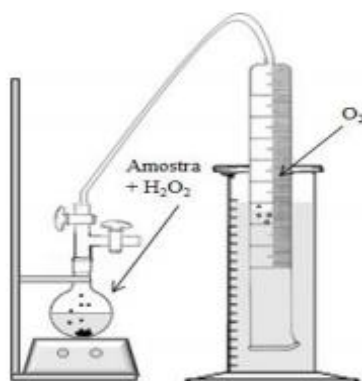
A fim de inferir a respeito da capacidade adsortiva dos materiais, utilizou-se 10 mg dos materiais, e 25 mL de solução do corante azul de metileno com diferentes concentrações de 10 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹. Assim, a suspensão foi mantida em agitação em temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C, dentro de um becker, sendo monitorado em intervalos de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos. Nestes intervalos, coletou-se alíquotas de 2 mL de cada solução, a fim de centrifugá-las em centrífuga FAMEN, diluídas, monitorando a remoção dos compostos orgânicos em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 em 655 nm, comprimento de onda de máxima absorção do azul de metileno.

4.3.2. Testes catalíticos

4.3.2.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

O potencial catalítico dos materiais foi analisado por meio da degradação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em um sistema equalizador de pressão. O sistema consiste no deslocamento da coluna de água em uma proveta invertida oriunda da formação de oxigênio gasoso a partir da decomposição do H₂O₂, conforme ilustração do Esquema.

Figura 9: Esquema representativo da decomposição de H_2O_2 .



Fonte: Renata Quartieri (2014).

Nesse processo, utilizou-se 1 mL de solução H_2O_2 (50% m/m), 5,0 mL de água destilada e 30 mg de catalisadores, sob agitação em temperatura ambiente. O ensaio foi realizado da mesma forma como descrito anteriormente, entretanto a água foi substituída pela solução de ácido ascórbico 10 mg L^{-1} . Para avaliação de lixiviação da fase ativa os testes foram realizados adicionando 30 mg dos catalisadores em 5 mL de água destilada sob agitação durante 30 min, em seguida o sobrenadante foi retirado e acrescentado 0,1 mL de solução H_2O_2 (50% m/m).

4.3.2.2 Tipo-Fenton

A atividade catalítica foi realizada utilizando 200 mg dos materiais, 1,5 mL de H_2O_2 (50% m/m) e 100 mL de solução do corante azul de metileno com diferentes concentrações de 100 mg L^{-1} a 900 mg L^{-1} . Assim, a suspensão foi mantida em agitação em temperaturas de 15°C , 25°C e 35°C , dentro de um becker, sendo monitorado em intervalos de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos. Nestes intervalos, coletou-se alíquotas para serem centrifugadas, diluídas, acompanhando a remoção do composto em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 com comprimento de onda de 655 nm, comprimento de onda de máxima absorção do azul de metileno.

4.4. Reciclabilidade do catalisador

A eficiência do catalisador quando submetido a reutilização no mesmo processo foi investigada pelos testes de reciclabilidade, levando em consideração os parâmetros de 200 mg do Og-Ox-Fe a 25°C, 100 mL da solução de AM de concentração 100 mg L⁻¹ e 1,5 mL de H₂O₂ (50% m/m). O material foi lavado e seco em estufa a 40 °C por 24 horas, antes dos testes de reuso do material para cada ciclo. Realizou-se quatro ciclos, onde a suspensão foi mantida em agitação a temperatura ambiente, dentro de um becker, em intervalos de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos. Nestes intervalos, coletou-se alíquotas para serem centrifugadas, diluídas, sendo monitorada a remoção do composto em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 com de 655 nm, comprimento de onda de máxima absorção do azul de metileno.

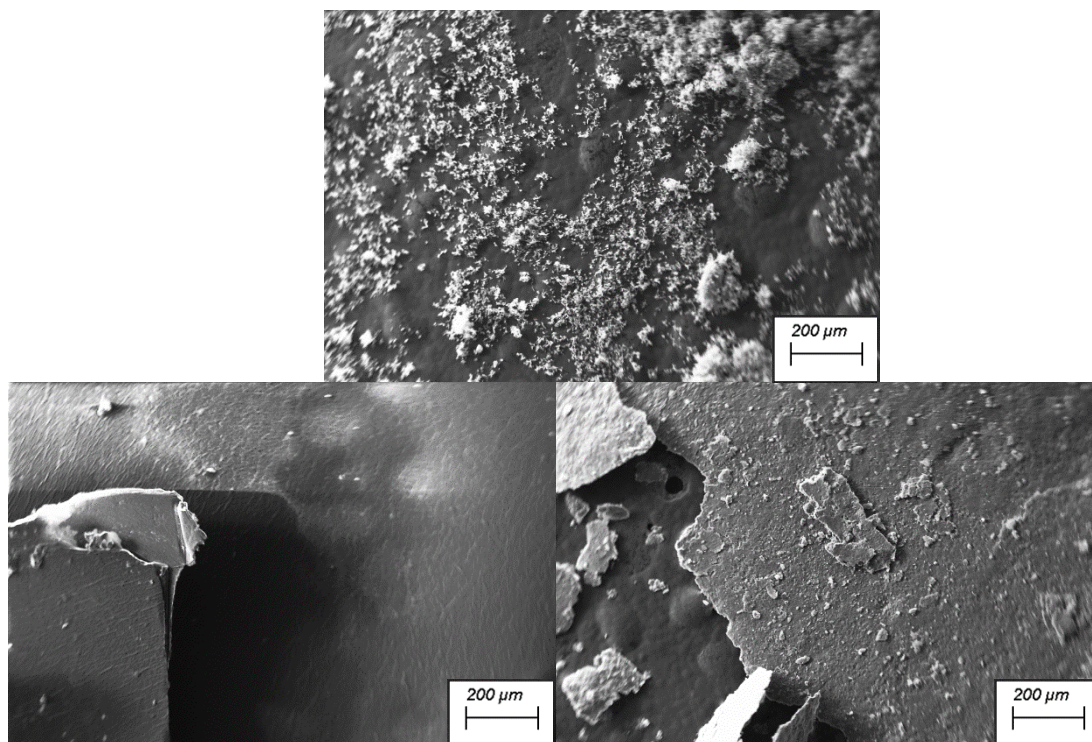
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.2. Caracterizações

5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As imagens relativas à morfologia dos materiais foram obtidas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura, de acordo com a Figura 10. Assim, as imagens tiveram a aproximação de 100, junto às escalas de 200 μm .

Figura 10: Imagens de MEV: grafite, OG e OG-Ox-Fe, respectivamente.



Fonte: Do autor (2020).

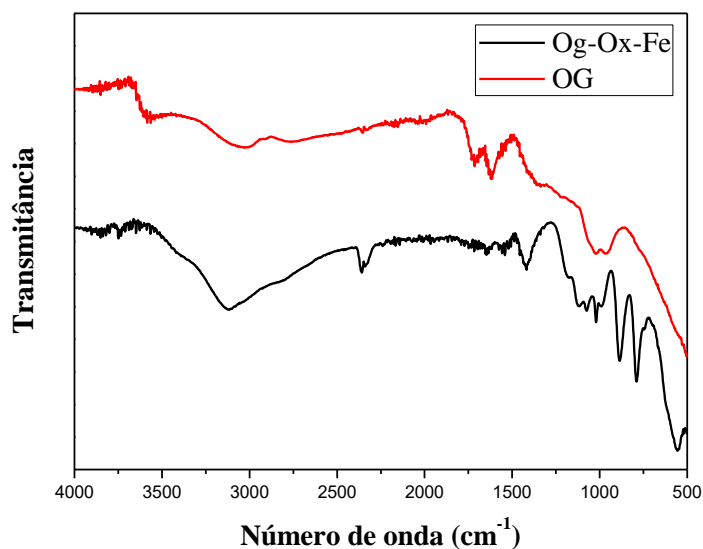
Na primeira figura, tem-se imagens de aglomerados, sendo algo comum nas imagens relacionadas ao grafite, podendo ser devido as folhas de grafeno empilhadas por forças de Van der Waals (BACH; TRAN; NGUYEN; PHAM *et al.*, 2018). Na segunda imagem, tem-se a estrutura do óxido de grafeno em formato de filme, apresentando a superfície mais uniforme, contendo um aspecto enrugado, característico deste tipo de material. Alguns

pontos no filme do OG, pode estar relacionado à possíveis impurezas, como restos de cloro que fica após a lavagem com ácido clorídrico que, ao sair na forma de Cl_2 , formam pequenas bolhas no processo de secagem, sendo responsáveis pelos defeitos apresentados no filme (YINGCHAO; WILLIAM; XINYU; XIAODONG, 2013). Além disso, imagem da Figura 10 do OG-Ox-Fe, apresenta partículas em sua superfície, evidenciando a modificação da superfície do óxido de grafeno.

5.2.2. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

A partir do FTIR-ATR, é possível identificar grupos funcionais nos materiais, a fim de verificar a oxidação do grafite e formação do óxido de grafeno. Além disso, o método ainda permite a identificação de vibrações de ligações entre átomos na amostra. Assim, a Figura 11, apresenta os espectros referentes aos catalisadores em questão.

Figura 11: Espectros de FTIR-ATR para OG e Og-Ox-Fe.



Fonte: Do autor (2019).

Em 3500 cm^{-1} tem-se uma banda que pode ser atribuída às vibrações de estiramento dos grupos C-OH e água, já na faixa de 3000 cm^{-1} e em 1368 cm^{-1} tem-se ligações C-H. Em

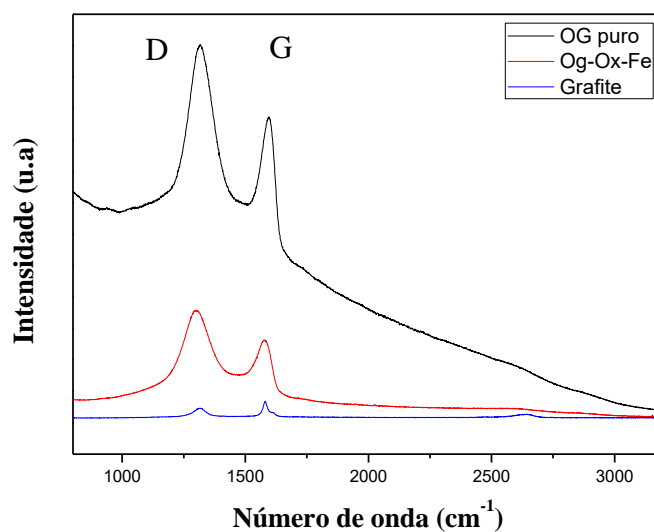
2400 cm^{-1} , identifica-se a presença do CO_2 que pode estar adsorvido. Já na região de 1738 cm^{-1} , às vibrações de estiramento C=O dos grupos carbonil e carboxil, em 1628 cm^{-1} identifica-se C=C, em 1214 cm^{-1} às vibrações C-O e epóxi C=O em 1041 cm^{-1} . Com base nestas funções oxigenadas identificadas, evidencia-se a oxidação do grafite (DAS; JENA; MADHURI; SHARMA, 2018). Assim, tais bandas foram identificadas nos dois materiais obtidos.

Entretanto, para o OG-Ox-Fe nota-se a presença de bandas em 588 cm^{-1} e em 880 cm^{-1} , que pode ser atribuída aos átomos de ferro ligados aos oxigênios na superfície do material. As bandas aparentes acima de 600 cm^{-1} são comuns em espectros contém o ácido oxálico em sua composição. Além disso, relacionando os espectros, nota-se uma diminuição das bandas na faixa de 1500 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} e próximo de 3500 cm^{-1} , o que indica interação do ácido oxálico com ferro aos grupos funcionais hidroxil, carbonil, carboxil e epóxios, presentes na superfície do OG (COSTA DE OLIVEIRA; MECHERI; D'EPIFANIO; PLACIDI *et al.*, 2017; DAS; JENA; MADHURI; SHARMA, 2018).

5.2.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia de Raman é utilizada para investigar as alterações na estrutura eletrônica e a inserção de defeitos nos materiais, além de poder obter informações que são ausentes/inativas no infravermelho. Assim, uma vantagem relevante do uso de Raman é a desnecessidade de preparo prévio da amostra e, caso não haja mutação no material devido ao laser incidido, o material pode ser reutilizado após a caracterização. Desta forma, a Figura 12 apresenta os espectros referentes aos materiais sintetizados.

Figura 12: Espectroscopia Raman para OG, Og-Ox-fe e grafite.



Fonte: Do autor (2020).

O espectro Raman referente ao grafite apresenta uma banda fina e pequena em aproximadamente 1592 cm^{-1} devido às vibrações no plano da folha de grafite dos carbonos sp^2 , banda G, e uma banda menor em aproximadamente 1355 cm^{-1} , devido a presença de defeitos, referentes às vibrações dos carbonos sp^3 , banda D. Todavia, no espectro Raman do OG, há um alargamento e intensificação das bandas D e G, sendo que, o alargamento do banda e deslocamento da banda G podem ser graças a presença de ligações duplas conjugadas e vibrações sp^2 e, o pequeno deslocamento da posição da banda D indica que o tamanho dos domínios sp^2 foram reduzidos no processo de oxidação (DORFEY, 2018a; HU; SONG; LOPEZ-VALDIVIESO, 2015).

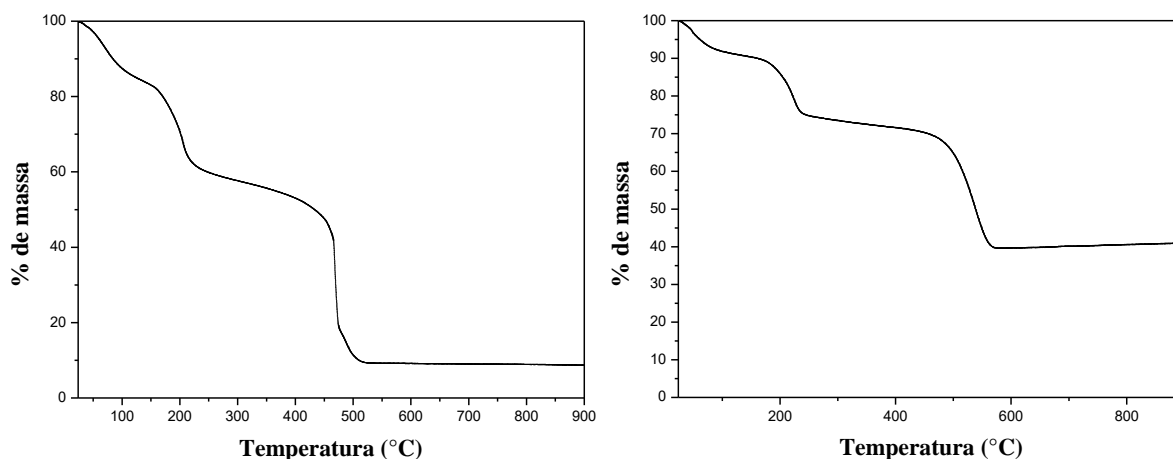
Assim, para observar os defeitos nos materiais em questão, utiliza-se a razão entre as intensidades das bandas D e G, ID/IG . Tais valores explicitam a oxidação ocorrida, uma vez que, o aumento da razão da intensidade entre as bandas está relacionado com o aumento da desordem, defeitos e deformações do OG em comparação ao material de partida, o grafite. Com base nisto, a escolha do óxido de grafeno como suporte é relevante, pois um material contendo maior quantidade de defeitos é melhor para ancorar partículas em sua superfície, como o ácido oxálico e o ferro (SATHISH; TOMAI; HONMA, 2012).

O óxido de grafeno modificado, OG-Ox-Fe, apresentou bandas em um intervalo comum de materiais a base de OG, modificados com ferro, sendo 1350 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , de acordo com a literatura (SATHISH; TOMAI; HONMA, 2012). Além disso, a diminuição no valor de ID/IG, indica a diminuição na desordem do sistema, havendo então, mais vibrações referentes a carbonos sp^2 , o que propicia uma estabilidade na base do catalisador, bem como nas ligações formadas durante a modificação da superfície do material (DORFEY, 2018b).

5.2.4. Análises térmicas

As análises térmicas para o OG e OG-Ox-Fe estão representadas pelas curvas termogravimétricas (TG) de acordo com a Figura 13. Desta maneira, é possível investigar a estabilidade térmica do material, bem como a sua possível composição.

Figura 13: Análises termogravimétricas para OG e OG-Ox-Fe, respectivamente.



Fonte: Do autor (2020).

As curvas de TG para ambos materiais apresentam três regiões em que ocorreram perdas de massas em variadas temperaturas. A primeira perda, de 25°C até aproximadamente 100°C , está relacionada à remoção de água presente nos materiais. Já a segunda perda, entre 130°C - 340°C está relacionada à remoção dos grupamentos oxigenados, como hidroxilas, carboxilas e epóxis presentes na superfície destas amostras, e a terceira perda entre 400°C - 600°C atribuída a combustão do esqueleto carbônico (MEHL; MATOS; NEIVA;

DOMINGUES *et al.*, 2014). Além disso, é possível observar o aumento da estabilidade térmica após a modificação da superfície de OG.

Entretanto, para o OG, constatou a presença de aproximadamente 9% de massa após 900°C, podendo ser devido à possíveis impurezas provenientes do processo de síntese. Já para o OG-Ox-Fe, houve aproximadamente 40% de massa restante, podendo ser 9% de impurezas e 31% proveniente da modificação da superfície de OG, como o ferro fixado após o processo de síntese, sendo necessário realizar outras caracterizações para identificar e quantificar o ferro para elucidar tais resultados encontrados por TG (TONG; ZHANG; ZHANG; LUAN *et al.*, 2015).

5.2.5. Titulação de Boehm

Para identificar a acidez superficial do OG e OG-Ox-Fe, bem como alguns grupos funcionais em sua superfície, realizou-se a titulação de Boehm. Assim, a partir do procedimento com bicarbonato de sódio é possível quantificar grupos carboxílicos na superfície do material. Já os ésteres cíclicos, denominados grupos lactônicos, podem ser encontrados a partir da diferença entre a quantidade de grupos determinados com carbonato de sódio e o bicarbonato de sódio. Além disso, no método ainda é possível determinar os grupos fenólicos a partir da utilização do hidróxido de sódio (BOEHM, 1994). Assim, para o OG e OG-Ox-Fe, a Tabela 1 apresenta os dados obtidos com a titulação.

Tabela 1: Acidez superficial e grupos funcionais ácidos presentes nos materiais.

Amostras	Acidez superficial (mmol.g ⁻¹)	Grupos ácidos (mmol.g ⁻¹)		
		Fenólicos	Lactônicos	Carboxílicos
OG	2,43	0,36	0,73	1,34
OG-Ox-Fe	0,95	0,28	0,34	0,32

Fonte: Do autor 2020.

O OG apresentou 2,43 mmol.g⁻¹ de acidez superficial, valor relacionado aos grupos funcionais oxigenados formados no processo de oxidação do grafite durante a síntese do OG (TOUNSADI; KHALIDI; FARNANE; ABDENNOURI *et al.*, 2016). Entretanto, Chang e

Lin (2014) obtiveram óxido de grafeno com acidez superficial de $4,56 \text{ mmol.g}^{-1}$, o que pode favorecer uma melhor adsorção por haver mais grupos funcionais presentes. Todavia, uma elevada acidez superficial pode não ser ideal para materiais que irão ter suas superfícies modificadas, uma vez que, adicionando uma quantidade excessiva de grupos funcionais provenientes da oxidação, pode haver uma desestabilização no composto, pois quanto mais oxidado o material, maior a quantidade de grupos ácidos e menor o número de anéis aromáticos conjugados, favorecendo então, uma menor estabilidade na estrutura (CHANG; LIN; LU, 2014).

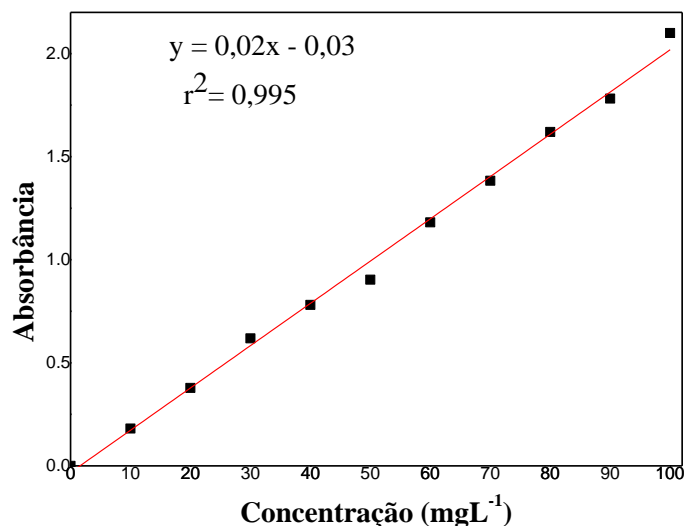
Ao comparar os valores de acidez superficial do OG com o OG-Ox-Fe, tem-se uma redução de 60,9 % sendo que, tal diferença evidencia a modificação da superfície do óxido de grafeno após às reações de esterificação com o ácido oxálico, bem como a ocupação do ferro em sua superfície. Assim, muitos grupos ácidos na superfície do óxido de grafeno, são ocupados e/ou substituídos, fato que apresenta-se de acordo com a diminuição das bandas explícitas na Figura 11 de FTIR-ATR (DONG; DOU; MOHAN; PITTMAN *et al.*, 2015).

5.3. Testes de adsorção

5.3.1. Curva de Calibração

A curva de calibração do corante modelo azul de metileno, apresenta-se na Figura 14. A partir dos pontos plotados, tem-se uma relação linear entre a concentração do azul de metileno e a absorvância.

Figura 14: Curva de Calibração do azul de metileno.



Fonte: Autor (2019).

5.3.2. Isotermas de adsorção

As isotermas obtidas com base nos experimentos realizados foram analisadas por meio dos modelos de Langmuir e Freundlich. Baseado em estudos e testes de adsorção, podem-se determinar parâmetros a respeito da interação entre o adsorvato e o adsorvente. Dentre tais parâmetros, tem-se a capacidade adsortiva dos catalisadores, expresso na equação 6 (NASCIMENTO, 2014).

$$q = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad \text{(EQUAÇÃO 9)}$$

No qual:

- q : capacidade adsortiva ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
- C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});
- C_e : a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});
- V : é o volume experimental da solução do adsorvato (L);
- m : a massa de adsorvente utilizado (mg).

Com base no exposto, obtêm-se os valores de q e, sendo conhecidos os valores de C_e , é possível utilizar o modelo de isoterma de Langmuir pela equação 7.

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{(EQUAÇÃO 10)}$$

Sendo:

- q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
- $q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
- K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);
- C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

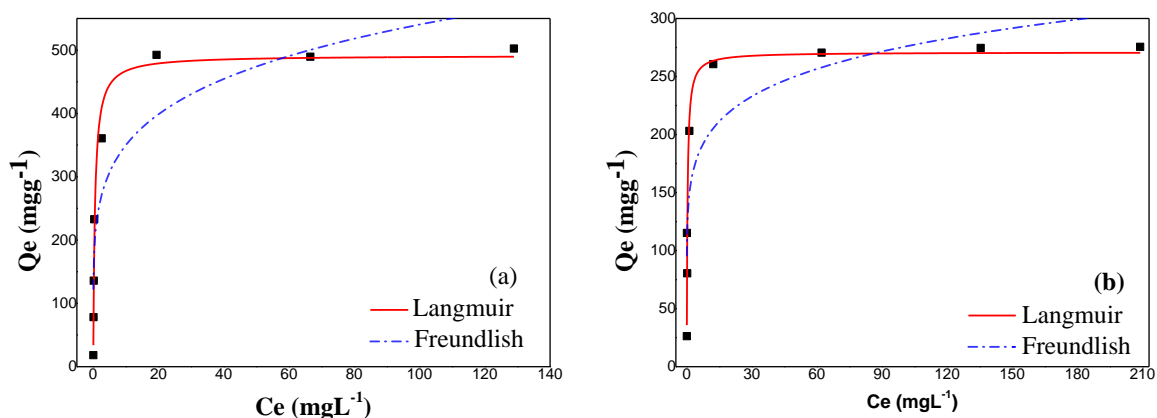
Já o modelo de Isoterma de Freundlich é descrito pela Equação 9.

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{(EQUAÇÃO 11)}$$

- K_F : Constante de Frenundlich (Lmg^{-1});
- n : fator de heterogeneidade, constante adimensional.

A partir das equações plotou-se gráficos a respeito dos parâmetros q e C_e . A Figura 15 representa a adsorção contendo o corante azul de metileno como adsorvente, exercida pelos catalisadores sintetizados.

Figura 15: Isotermas de Langmuir e Frenundlich para (a) OG e (b) Og-Ox-Fe.



Fonte: Do autor (2019).

O OG puro apresentou maior capacidade de adsorção, fato que pode estar relacionado com a grande quantidade de grupos funcionais presentes em sua superfície, identificados pela titulação de Bohem e por FTIR-ATR. Além disso, a área superficial do material também contribui para tal desempenho em adsorção, sendo necessário a realização de caracterizações posteriores, como a análise textural (CHUA; PUMERA, 2013; LIU; SUN; PENG; YANG *et al.*, 2020).

Tomando por base as isotermas, nota-se um aumento na capacidade adsorptiva de acordo com o aumento da temperatura no meio. Tal fato também foi exposto por (YANG; CHEN; CHANG; CAO *et al.*, 2011) que, apesar de haver realizado uma rota de síntese diferente para o OG, obteve a mesma tendência aqui identificada.

A fim de comparar os resultados obtidos para identificar qual o modelo de isotermas entre Langmuir e Freundlich, melhor representa os materiais, tem-se alguns parâmetros organizados na Tabela 2.

Tabela 2:. Parâmetros obtidos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o AM.

Catalisadores	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$q_{m\acute{a}x}$	K_L	r_L^2	K_F	n	r_F^2
OG	491,62	1,90	0,98	226,34	5,29	0,83
OG-Ox-Fe	270,89	2,94	0,93	144,69	7,15	0,78

Fonte: Do autor (2019).

Ao comparar os coeficientes de relação linear, é possível inferir uma melhor compatibilidade dos materiais ao modelo de isotermas de Langmuir. Desta forma, tal modelo considera-se um número definido de sítios, cada sítio pode comportar somente uma molécula adsorvida, os sítios tem energias semelhantes e não há interação entre as moléculas vizinhas, considerando a adsorção como sendo a formação de uma monocamada, havendo então um processo de adsorção química. Já o segundo modelo ajustado, de Freundlich, considera uma superfície heterogênea, onde a adsorção acontece em sítios que contém energias distintas, sendo que a adsorção pode ser realizada em multicamadas (NASCIMENTO, 2014).

A capacidade máxima de adsorção do OG foi de 491,62 mg.g⁻¹, valor condizente com a pesquisa de (YAN; TAO; YANG; LI *et al.*, 2014). Assim, tal valor indica que o material se mostrou relevante quanto ao seu desempenho em adsorver moléculas de azul de metileno, apresentando um $q_{m\acute{a}x}$ superior à diversos outros materiais compostos por carbono, como

diferentes tipos de nanotubos e de carvões ativado que apresentaram $q_{m\acute{a}x}$ na faixa de 110 mg.g^{-1} a 250 mg.g^{-1} (DAHLAN; NG; PUSHAMALAR, 2017; LI; LIN; LI; WANG *et al.*, 2014; SOMSESTA; SRICHAROENCHAIKUL; AHT-ONG, 2020).

Levando em consideração a adsorção, o OG apresentou melhor performance, quando comparado ao OG-Ox-Fe. Tal resultado pode estar relacionado com a ocupação da superfície do OG com ácido oxálico e ferro para o segundo material, o que representou a diminuição de 55% de sua capacidade de adsorção. Entretanto, apesar de adsorver menos que OG puro, o material modificado, OG-Ox-Fe, apresentou um valor máximo de adsorção de 270, 89 mg.g^{-1} , sendo um valor elevado comparado à outros materiais adsorventes (DAHLAN; NG; PUSHAMALAR, 2017; SOMSESTA; SRICHAROENCHAIKUL; AHT-ONG, 2020). Além disso, com o OG-Ox-Fe, ainda há a possibilidade de ser usado como catalisador em reações fenton.

5.4. Análises termodinâmicas

Para uma melhor compreensão a respeito da capacidade adsortiva dos materiais, é possível calcular alguns parâmetros termodinâmicos de adsorção, como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), variação de entropia (ΔS°), e variação de entalpia (ΔH°), que podem ser utilizados para investigar o tipo de adsorção, o grau de desordem na interface e o efeito da temperatura na adsorção do corante azul de metileno. Com base na energia livre de Gibbs descrita na Equação 12, e utilizando a Equação 13, foram calculados ΔS° e ΔH° , para cada constante de Langmuir encontrada em sua respectiva temperatura (T), sendo os experimentos realizados em 15 °C, 25 °C e 35 °C.

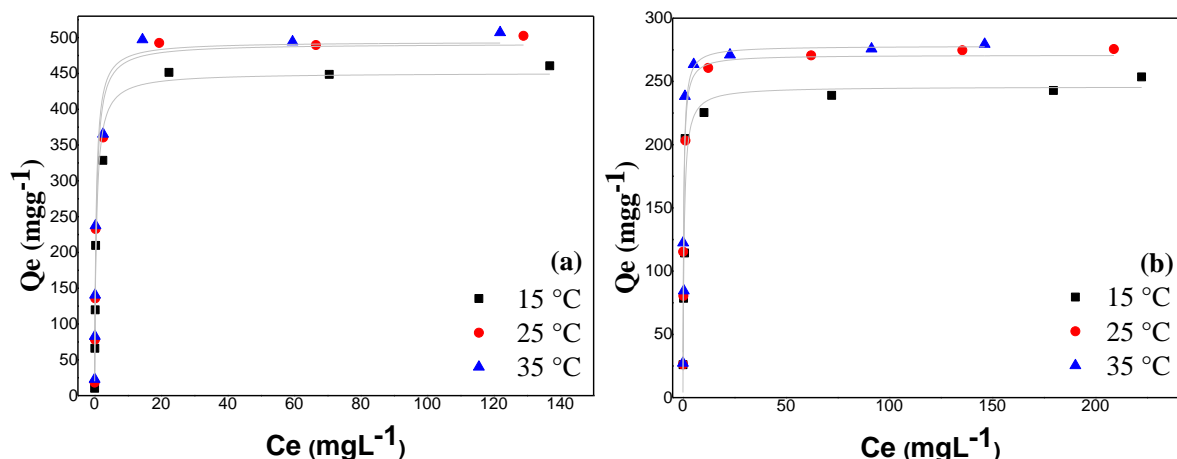
$$\Delta G = -R.T.\ln(K_L) \quad \text{(EQUAÇÃO 12)}$$

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ \quad \text{(EQUAÇÃO 13)}$$

Onde R é a constante do gás ideal (8,314 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e a temperatura calculada em kelvin (NASCIMENTO, 2014; PAULA, P. W. A. J. D., 2008). A partir das equações plotou-se gráficos a respeito dos parâmetros Q_e e C_e para se obter valores de K_L . A Figura 16 representa a adsorção contendo o corante azul de metileno como adsorvente, exercida pelos

catalisadores OG e OG-Ox-Fe. Assim, os valores encontrados para ΔG° , ΔS° e ΔH° , encontram-se descritos na Tabela 3.

Figura 16: Isotermas de Langmuir para o OG (a), e Og-Ox-Fe (b), variando a temperatura.



Fonte: Do autor (2019).

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos utilizando o AM como adsorverte.

Catalisadores	ΔG (kJ.mol ⁻¹)			ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.k ⁻¹ .mol ⁻¹)
	15 °C	25 °C	35 °C		
OG	-1.40	-2.67	-2.78	- 18.29 ± 9.9	-69.00 ± 33.42
OG-Ox-Fe	-1.47	-1.60	-2.05	- 6.98 ± 2.8	- 29.15 ± 9.53

Fonte: Do autor (2019).

Com base nos valores de ΔG negativos obtidos, em todas temperaturas experimentais, conclui-se que a adsorção do AM no OG e no OG-Ox-Fe, trata-se de um processo espontâneo e termodinamicamente favorável. Além disso, tais resultados para ΔG° , evidenciam que a espontaneidade de reação aumenta, com o aumento da temperatura, podendo ser devido ao aumento da agitação dos átomos no sistema (BACH; TRAN; NGUYEN; PHAM *et al.*, 2018). Com isso, o processo de adsorção do AM para ambos materiais há liberação de energia, tratando-se de um processo exotérmico, como elucidado pelos valores negativos de ΔH° encontrados (ARAÚJO, 2018; PAULA, P. W. A. J. D., 2008; XUE; ZHAO; ZHAO; LI *et al.*, 2016).

Com relação ao tipo de adsorção, há grande possibilidade de ter ocorrido os dois fenômenos, fisissorção e quimissorção no processo de adsorção do corante para ambos catalisadores. Assim, comumente os processos exotérmicos condizem com isotermas que se enquadram no modelo de Langmuir, que trata-se de quimissorção (ARAÚJO, 2018). Porém, os valores encontrados para ΔH° , em módulo, são suficientemente baixos para representar a formação de ligações químicas covalentes entre o corante e a superfície dos materiais, o que implica na possibilidade de tratar-se de interações químicas relativamente fracas e/ou fisissorção (XUE; ZHAO; ZHAO; LI *et al.*, 2016). Com base nisto, há possíveis forças de interação π - π e π - π^* que contribuam para que haja ligações do corante à superfície do OG e OG-Ox-Fe (YANG *et al.*, 2011 (ARAÚJO, 2018; RAMESHA; VIJAYA KUMARA; MURALIDHARA; SAMPATH, 2011)).

Além disso, devido aos grupos funcionais contendo oxigênio na superfície dos catalisadores, evidenciado pelas caracterizações, há eletronegatividade que deixam os materiais ávidos por cargas positivas, como o azul de metileno, um corante catiônico. Sendo assim, estas forças de interações de van der Waals presentes entre os materiais e o AM, justificam a possibilidade de haver também adsorção física.

Por fim, os resultados para ambos materiais sintetizados apresentaram valores de ΔS° negativos. Com base nisto, o procedimento demonstra haver uma diminuição na desordem e aleatoriedade da interface do adsorvente junto a solução durante o processo de adsorção do azul de metileno. Tal fato pode estar relacionado com a diminuição dos graus de liberdade adsorvato no meio, fazendo com que haja baixa mobilidade de translação na superfície (ATKINS; JONES, 2012; LI; DU; LIU; SUN *et al.*, 2012; PAULA, A., 2008).

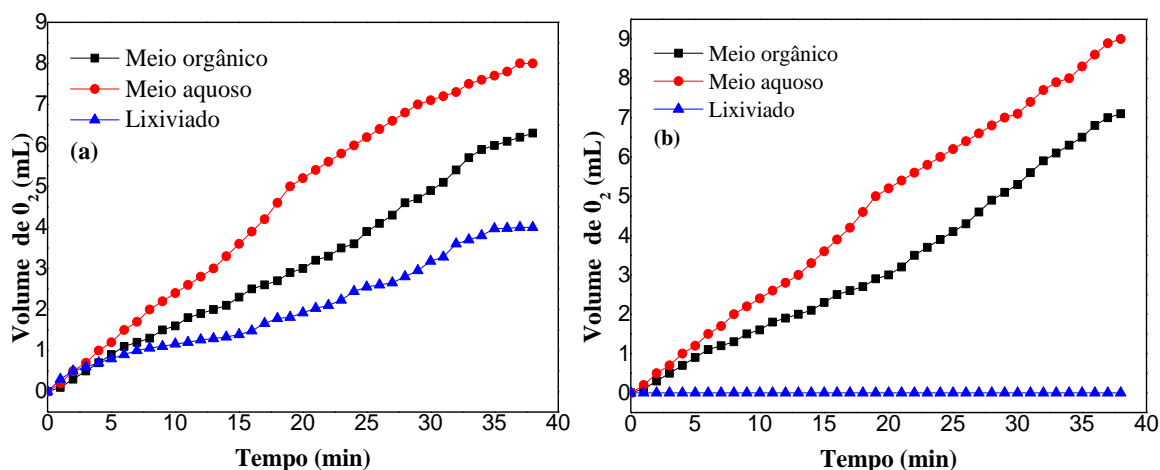
5.5. Testes catalíticos

5.5.1. Evolução de oxigênio molecular

A princípio, na rota de síntese, adicionou somente o ferro na superfície do óxido de grafeno sendo denominado OG-Fe. Para avaliar a fixação do ferro na superfície do OG, realizou-se testes de evolução de O_2 . Assim, a Figura 17 apresenta a evolução de volume de

O₂ quando submetido em diferentes meios para o material sem o ácido oxálico, OG-Fe e para o material contendo ácido oxálico, OG-Ox-Fe, respectivamente.

Figura 17: Teste de evolução para o OG-Fe e para o Og-Ox-Fe respectivamente.



Fonte: Do autor (2019).

Com isso, a partir do teste com o sobrenadante, nota-se que houve perda de ferro presente o material quando submetido aos experimentos, onde tem-se a necessidade de ancorar moléculas na superfície do óxido de grafeno que propiciem uma melhor e maior fixação de ferro no material. Assim, esta pesquisa deu foco somente para os experimentos adsorptivos, cinéticos e termodinâmicos do material OG-Ox-Fe que, segundo tal experimento, não apresentou perda significativa de ferro para os meios reacionais.

O teste de decomposição do peróxido de hidrogênio também foi realizado com o intuito de compreender a respeito do mecanismo de decomposição do H₂O₂, podendo ser radicalar ou por vacância. Assim, para experimentos realizados com o OG-Fe e o OG-Ox-Fe em água e na presença do corante, o gráfico da Figura 17 explicitou o processo de decomposição do H₂O₂, bem como os testes de lixiviação.

Com isso, o catalisador OG-Ox-Fe apresentou atividade no quesito de liberação de volume de oxigênio molecular, pois o ferro presente na superfície do material favorece a produção de radicais hidroxilas que, reagindo com H₂O₂, contribui para a formação de O₂ (AGUIAR; FERRAZ; CONTRERAS; RODRÍGUEZ, 2007; CHRISTOPH, 2019; NOGUEIRA; TROVÓ; SILVA; VILLA *et al.*, 2007; WANG; TIAN; NING, 2014), de acordo com as equações 1, 2 e 3.

Desta forma, muitas reações podem ocorrer simultaneamente, propiciando a formação de intermediários que, em seguida, reagem novamente produzindo O₂ gasoso. Todavia, ao relacionar os resultados experimentais em água e com a presença do corante, nota-se que houve um volume de 21,9% a mais de evolução do O₂ em água, evidenciando tratar-se de um mecanismo radicalar (CHRISTOPH, 2019; OLIVEIRA; SILVA; YOSHIDA; LAGO, 2004). Assim, a diminuição na formação de O₂, pode estar relacionada a reação de oxidação que ocorre entre o radical hidroxila e o corante orgânico, AM, isso faz com que haja menos radicais hidroxilas disponíveis para interagir com H₂O₂, reduzindo então, a formação de O₂ (AGUIAR; FERRAZ; CONTRERAS; RODRÍGUEZ, 2007; NOGUEIRA; TROVÓ; SILVA; VILLA *et al.*, 2007).

A partir do teste de lixiviação realizado com o sobrenadante do OG-Ox-Fe, não foi identificado evolução de volume de oxigênio molecular, fato relacionado a ausência de ferro no sobrenadante, isto é desejável, pois mostra que não houve perda de material ativo quando submetido em meio aquoso, orgânico e com H₂O₂. Com isso, a utilização do OG-Ox-Fe como catalisador evidencia tratar-se de uma catálise heterogênea.

Ao comparar os materiais, houve uma menor taxa de evolução de O₂ para o Og-Fe, 13,3% a menos em relação ao OG-Ox-Fe, podendo ser devido ao aumento de sítios capazes de se ligar ao ferro quando realizou-se a esterificação do ácido oxálico na superfície do OG, sendo que, uma maior quantidade de ferro, pode favorecer uma maior quantidade de radicais hidroxila, que contribui para maior evolução de O₂. O mecanismo de decomposição do H₂O₂ com o Og-Fe também pode ser classificado como radicalar.

Quanto a lixiviação, o sobrenadante do Og-Fe apresentou a evolução de 4 mL de volume de O₂, podendo ser devido à presença de íons de ferro no sobrenadante, o que pode estar relacionado a perda do material no meio reacional. Assim, tal ocorrência pode ser devido aos íons de ferro que ficou apenas depositado na superfície do OG, ao invés de se ligar em algum dos grupos funcionais, ocorrência comum, devido à grande capacidade de adsorção do OG (BRAMHAIHAH; PANDEY; SINGH; KAVITHA *et al.*, 2018).

Assim, uma alternativa para fixar maior quantidade de ferro e evitar perda do catalisador para o meio, como o ocorrido, consiste em ancorar moléculas na superfície do OG, para propiciar maior quantidades de sítios para se ligar aos íons de ferro. Os testes também foram realizados para o OG, todavia, não houve evolução de O₂ em nenhum dos

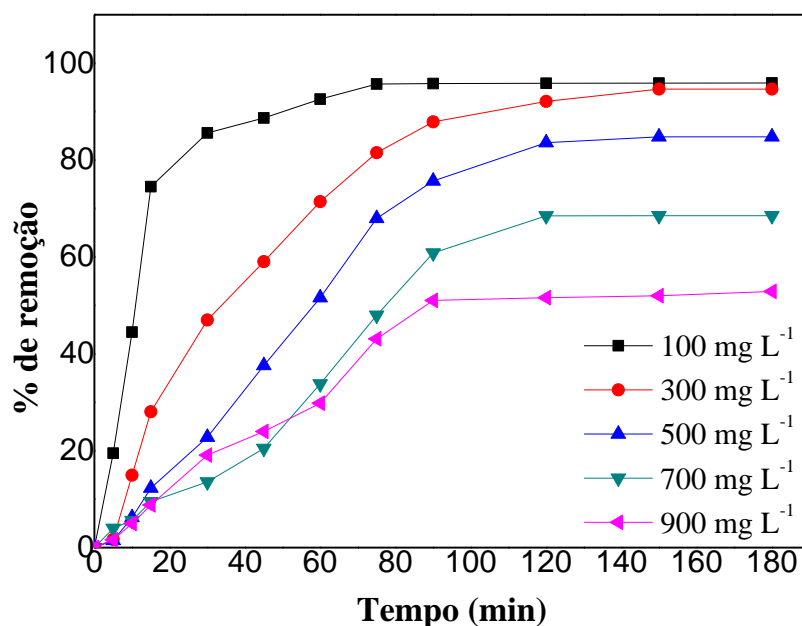
casos, resultado esperado, uma vez que, o OG, estado oxidado do grafeno, não fornece elétrons para a decomposição do peróxido de hidrogênio, impossibilitando a formação de radicais hidroxilas, que são responsáveis pela formação de oxigênio molecular.

5.5.2. Fenton

5.5.2.1. Análise da variação de concentração do corante

Para avaliar a atividade catalítica do material, variou-se apenas a concentração do corante, de 100 mg L^{-1} a 900 mg L^{-1} . Assim, a Figura 18 apresenta os dados relacionados a porcentagem de remoção do corante a partir da variação citada.

Figura 18: Efeito da variação da concentração de 100 mL de AM para o 200 mg de Og-Ox-Fe, a 25° C e $1,5 \text{ mL}$ de H_2O_2 .



Fonte: Do autor 2019.

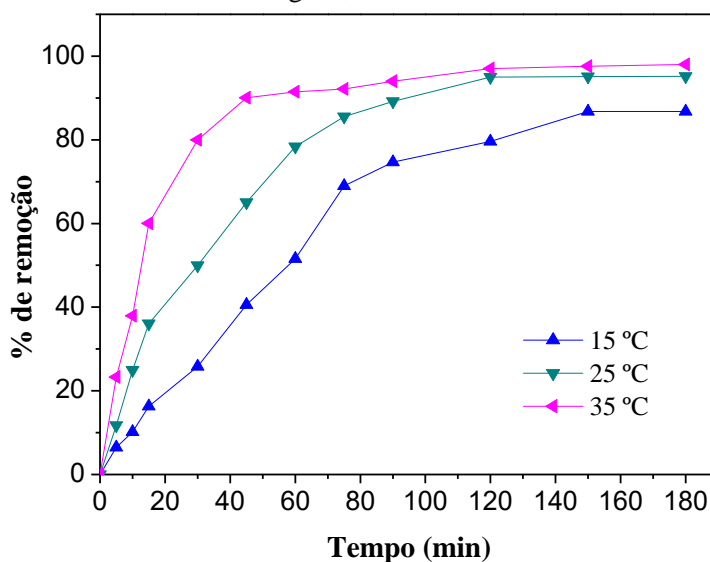
A partir da Figura 18 nota-se que, o catalisador degradou o corante em moléculas incolores mais rapidamente para as menores concentrações de corante no período de tempo realizado, sendo 100 mg L^{-1} e 300 mg L^{-1} as concentrações ideais, destacando-se a degradação de 100 mg L^{-1} do corante, ocorrente em um intervalo de tempo menor que os demais.

Entretanto, ao aumentar a concentração do corante, nota-se uma diminuição da velocidade de reação propiciada pelo catalisador no período realizado, podendo ser explicado pelo excesso de moléculas de corante na solução, que ocasiona a ocupação da superfície do catalisador, havendo então, menor quantidade de sítios disponíveis para decompor o H_2O_2 , produzindo uma menor quantidade de radicais hidroxilas (BACH; TRAN; NGUYEN; PHAM *et al.*, 2018). Outro fato pode estar relacionado a grande quantidade de moléculas de AM adicionadas no sistema, sendo que mantém a mesma quantidade de radicais hidroxilas, tendo então uma certa desproporcionalidade, diminuindo então a velocidade de descoloração do meio. Assim, observa-se que 200 mg de catalisador se mostrou insuficiente na produção de radicais hidroxilas para realizar a degradação de corantes com concentrações acima de 300 mg L^{-1} , sendo necessário a utilização de uma maior quantidade de material.

5.5.2.2. Análise da variação temperatura

A fim de obter o desempenho do catalisador, variou-se apenas a temperatura do meio reacional., de 15°C a 35°C . Desta forma, a Figura 19 apresenta os dados a respeito da porcentagem de remoção do corante a partir da variação em questão.

Figura 19: Efeito da variação de temperatura para o 200 mg de Og-Ox-Fe, 100 mL de AM 100 mg L^{-1} , 1,5 mL de H_2O_2 .



Fonte: Do autor 2019.

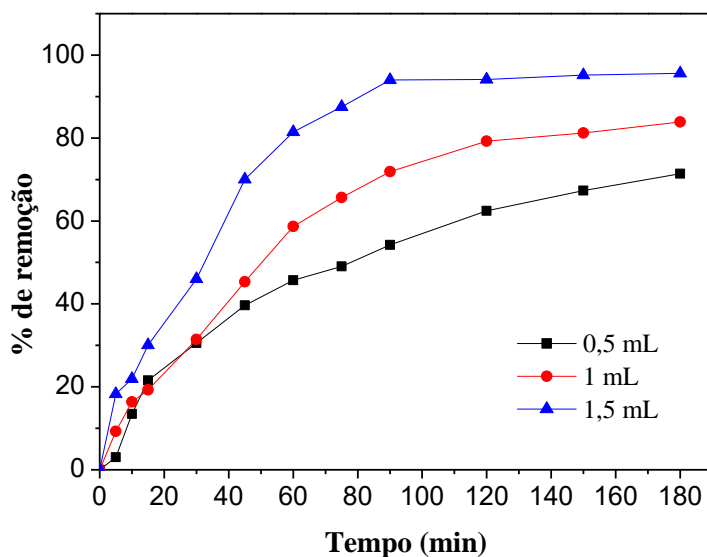
Tomando por base os experimentos realizados e seus dados organizados na Figura 19, variando a temperatura, observa-se um aumento de taxa de remoção de acordo com o aumento da temperatura. Com isso, ao aumentar a temperatura, aumenta-se a formação de radicais hidroxilas no meio, bem como há um aumento do grau de agitação das moléculas, que favorece o choque entre as mesmas (ATKINS; JONES, 2012).

Todavia, apesar de haver uma melhor eficiência catalítica em temperatura maior, o catalisador se mostrou eficiente em temperatura ambiente, 25 °C, apresentando apenas 2,8% a menos de remoção do corante, quando comparado ao experimento realizado a 35 °C. Com base nisto, o catalisador sendo utilizado em temperatura ambiente pode ser relevante, devido a facilidade do procedimento, não necessitando de aquecimento do meio reacional, reduzindo o custo operacional.

5.5.2.3. Análise do aumento da quantidade de H₂O₂

Para avaliar atividade catalítica do material, variou-se somente a dosagem de peróxido de hidrogênio, de 0,5 mL a 1,5 mL. Assim, a Figura 20 apresenta os dados relacionados a porcentagem de remoção do corante AM.

Figura 20: Efeito da dosagem de volume de H₂O₂ para o 200 mg de Og-Ox-Fe, 25°C, 100 mL de AM 100 mg L⁻¹.



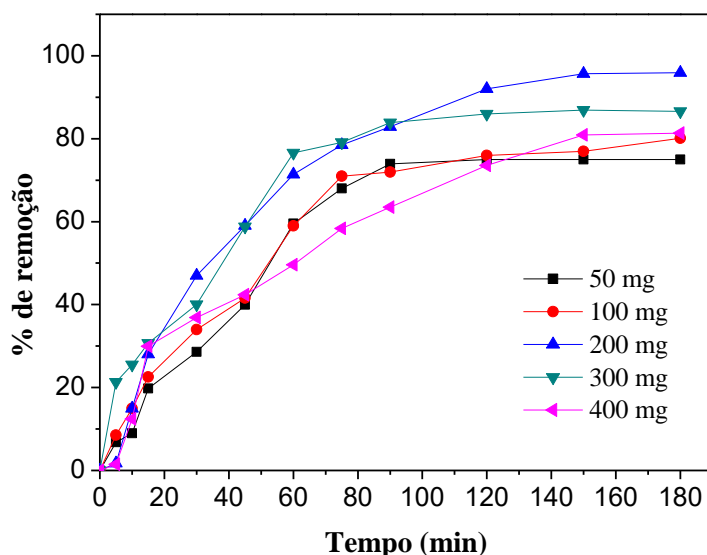
Fonte: Do autor 2019.

Com base na Figura 20, tem-se que a partir do aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, há um aumento na remoção do corante. Tal fato ocorre graças ao aumento de radicais hidroxilas, gerados a partir do H_2O_2 , no meio reacional que, propiciam a oxidação dos corantes.

5.5.2.4. Análise da quantidade de catalisador

Com o intuito de obter o melhor desempenho do catalisador, variou-se apenas a dosagem de catalisador do meio reacional, de 50 mg a 400 mg. Desta forma, a Figura 21 apresenta os dados a respeito da porcentagem de remoção do AM com base nesta variação.

Figura 21: Efeito da dosagem de Og-Ox-Fe, a 25°C, 100 mL de AM 100 mg L⁻¹ e 1,5 mL de H₂O₂ (35% m/m).



Fonte: Do autor 2019.

A partir da variação de quantidade de catalisador, observa-se melhor atividade utilizando 200 mg de material, apresentando 95,9% de remoção no corante 100 mg L⁻¹, em temperatura ambiente, 25 °C. Assim, quantidades inferiores de catalisadores podem ter sido insuficientes na produção e radicais hidroxila, ocasionando menor taxa de remoção do corante (REN; XU; ZHANG; ZHANG *et al.*, 2019). Todavia, ao aumentar a quantidade de catalisador, idealmente, deveria aumentar a taxa de remoção do corante, fato que não ocorreu, de acordo com a Figura 21, podendo ser devido ao excesso de radicais hidroxilas

que foram produzidos, desfavorecendo a oxidação do corante, uma vez que os radicais hidroxilas em excesso podem se combinar de acordo com a reação abaixo:



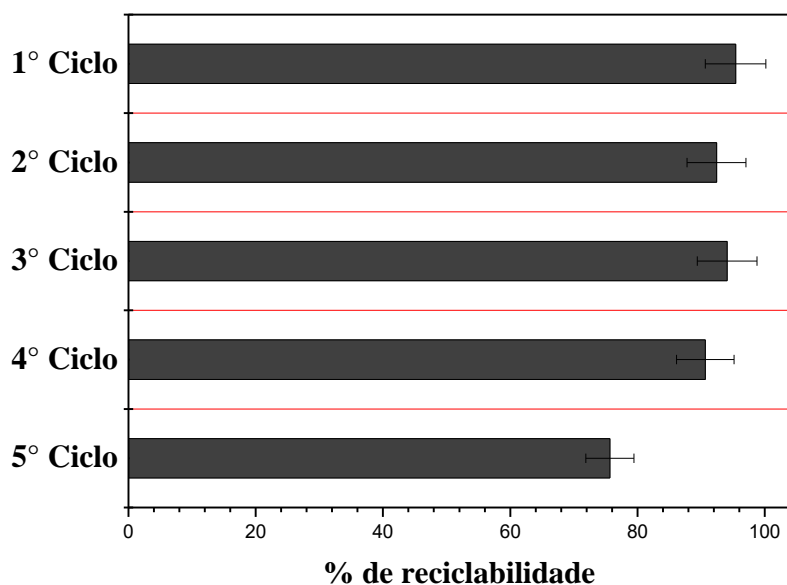
Assim, há, possivelmente, uma menor quantidade de radicais hidroxilas disponíveis para atuar na oxidação do AM, diminuindo a taxa de remoção do mesmo, não havendo uma proporção entre a quantidade de catalisador e a taxa de remoção (DAUD; HAMEED, 2011). Devido à baixa seletividade dos radicais, estes podem produzir também a evolução de O₂, o que desfavorece a oxidação da molécula do corante (WANG; TIAN; NING, 2014).

A partir dos experimentos realizados, nota-se que 200 mg de catalisador é a quantidade ideal para a degradação do azul de metileno nos parâmetros utilizados. Deste modo, ao utilizar o material OG-Ox-Fe no processo Tipo fenton, é possível haver um bom desempenho na degradação do corante com uma quantidade moderada de catalisador, podendo ser mais viável economicamente em relação à outros materiais que contém ferro e que necessitariam de maior quantidade (WANG; TIAN; NING, 2014).

5.5.3. Reciclabilidade dos catalisadores

O OG-Ox-Fe foi submetido ao processo de reutilização, seguindo a mesma metodologia do processo tipo fenton. Assim, a Figura 22, tem-se o desempenho do material.

Figura 22: Reciclabilidade de 200 mg de Og-Ox-Fe, a 25°C 100 mL de AM 100 mg L⁻¹ e 1,5 mL de H₂O₂ (35% m/m).



Fonte: Do autor (2020).

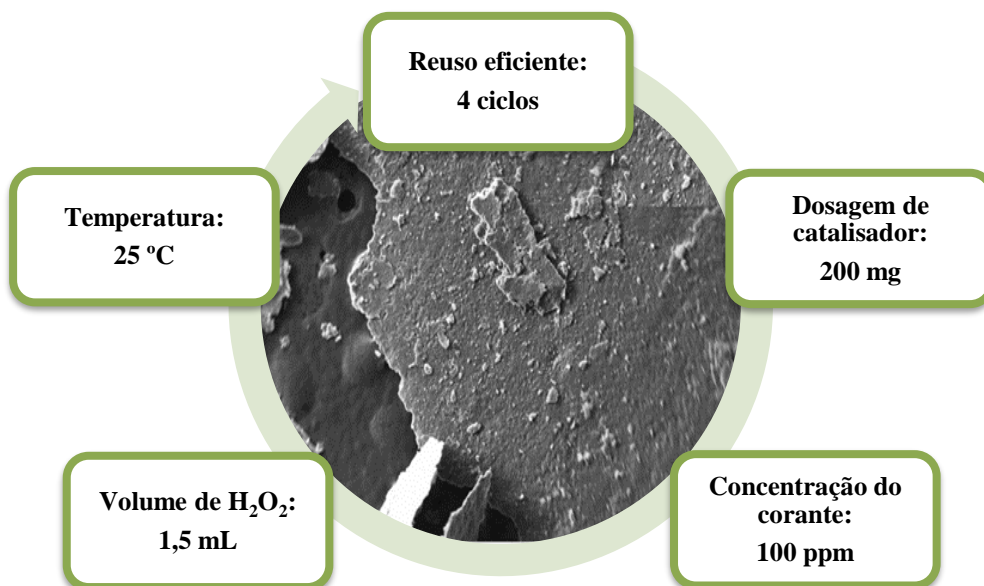
O OG-Ox-Fe apresentou uma relevante reciclabilidade até os quatro primeiros ciclos, indicando que houve relativamente pouca perda de material, quando submetido aos experimentos. Uma das razões para tal desempenho do material pode estar relacionada ao ácido oxálico, uma molécula que se mostrou eficaz para fixar o ferro na superfície do catalisador, sem ser afetado pelo meio reacional que contém a presença de H₂O₂. Com isso, apesar do ácido oxálico se tratar de um composto orgânico, este apresenta baixo índice de degradação quando em contato com o peróxido de hidrogênio e ferro, podendo ser considerado inativo em reações Tipo-fenton (BIGDA, 1995; FRIEDRICH; ZANTA; MACHULEK JR; QUINA, 2017; RICHARD J. BIGDA, 1995).

Além de ser pouco afetado pelo H₂O₂, acredita-se também que o ácido oxálico protege a base do catalisador, composta por óxido de grafeno, o que favorece a possibilidade de reutilização do catalisador. Entretanto, após o quarto ciclo, houve uma diminuição de aproximadamente 15% na eficiência do reuso do material. Tal fato está relacionado com os radicais hidroxilas formados a partir do H₂O₂ do meio reacional que, pode ter favorecido a oxidação do OG na base do material, uma vez que, ainda há elétrons disponíveis no OG,

como em ligações π , π conjugadas e em grupos funcionais ainda presentes na superfície do catalisador (CHUA; PUMERA, 2013; LIU; SUN; PENG; YANG *et al.*, 2020).

Desta forma, o composto OG-Ox-Fe destaca-se como um eficiente catalisador para reações Tipo-fenton, propiciando a remoção do corante azul de metileno e reutilizável em quatro ciclos. A Figura 23 apresenta as melhores condições de parâmetros para o catalisador.

Figura 23: Sugestão de uso ideal e MEV para o catalisador Og-Ox-Fe.



Fonte: Do autor (2020).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O óxido de grafeno foi sintetizado a partir da esfoliação do grafite comercial, pelo método de Hummers modificado. Para a ancoragem do ferro na superfície do material, realizou-se a reação de esterificação com o ácido oxálico na superfície do OG, que favoreceu a fixação de maior quantidade de ferro no material. Assim, realizou-se caracterizações como FTIR-ATR, Raman, Titulação de Bohem TG, que indicaram o sucesso da síntese, onde foi possível identificar os átomos presentes no material, bem como os grupos funcionais presentes na superfície do material, comprovando a oxidação do grafeno, a presença do ácido oxálico e a ancoragem do ferro na superfície do material.

Assim, realizou-se testes de capacidade de adsorção, para os materiais OG, e OG-Ox-Fe, destacando o OG com a melhor adsorção, sendo de 491,62 mg.g⁻¹ e 270, 89 mg.g⁻¹ respectivamente, tendo o OG 55 % a mais de desempenho que o OG-Ox-Fe. Dentre os parâmetros analisados, ambos os materiais se adequaram melhor ao modelo de isoterma de Langmuir quando comparado ao modelo de Freundlich,

Com base nos resultados encontrados para ΔG° , ΔS° e ΔH° , o processo de adsorção do corante azul de metileno trata-se de um processo termodinamicamente favorável, espontâneo, exotérmico e com desordem e aleatoriedade diminuída na interface do adsorvente junto a solução. Além disso, é possível tratar-se de um processo que contempla dois fenômenos, físiadsorção e quimissorção, sendo que, a eletronegatividade devido aos oxigênios dos catalisadores atraem moléculas catiônicas como o azul de metileno, havendo adsorção física por interações de Van der Waals e há também possíveis forças de interação π - π e π - π^* que contribuam para que haja adsorção química do corante à superfície do OG e OG-Ox-Fe.

A partir dos testes de evolução de oxigênio molecular para o OG-Ox-Fe, identificou-se o mecanismo de reação como radicalar e, utilizando o sobrenadante do meio reacional, não foi identificada uma quantidade significativa de ferro, não havendo lixiviação do material nestas condições testadas. Testes de evolução de O₂ também foram realizados com o óxido de grafeno ligado ao ferro somente, OG-Fe, e o sobrenadante apresentou evolução de O_{2(g)}, gás comumente formado pela presença de Ferro, indicando grande possibilidade de

lixiviação. Entretanto, com base nos experimentos, verificou-se que a utilização do ácido oxálico é uma relevante alternativa para fixar o ferro na superfície do catalisador.

Para os testes de reações Tipo Fenton para o corante, variou-se a temperatura, a quantidade do catalisador, a concentração do corante e a concentração de H₂O₂. Sendo as melhores condições apresentadas com a utilização de 200 mg de catalisador, 1,5 mL de H₂O₂ 35 °C e 100 mg L⁻¹ de concentração de AM. Entretanto, apesar do OG-Ox-Fe ter apresentado melhor eficiência em temperatura superior a 25 °C, a utilização da temperatura ambiente torna o processo mais simples e econômico.

Quanto a reciclabilidade do catalisador, o OG-Ox-Fe se mostrou eficiente nos quatro ciclos realizados, sem haver uma perda considerável da atividade do material. Assim, acredita-se que tal eficiência esteja relacionada ao ácido oxálico na superfície do material, que pode ser considerado inativo no processo de reações tipo fenton, propiciando uma melhor fixação de ferro na superfície do material. Além disso, acredita-se que o ácido oxálico pode atuar como molécula protetora da base do catalisador, evitando que meio reacional afete, significativamente, óxido de grafeno em pelo menos quatro ciclos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623-628, 2007.

ARAÚJO, C. M. B. ESTUDO DA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE GRAFITE E GRAFENO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIO AQUOSO. 20 de fev. de 2018. 130 p. Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.

ATKINS, P. W.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman. Porto Alegre, 2012. 965 p.

AYOUB, K.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; CASSIR, M.; BERMOND, A. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 178, n. 1, 13 p. 10-28, 2010.

BACH, L.; TRAN, T.; NGUYEN, T.; PHAM, T. *et al.* Enhanced adsorption of methylene blue onto graphene oxide- doped XFe₂O₄ (X = Co, Mn, Ni) nanocomposites: kinetic, isothermal, thermodynamic and recyclability studies. **Research on Chemical Intermediates**, 44, n. 3, p. 1661-1687, 2018.

BIGDA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. **Chemical Engineering Progress**. v. 91, n.12, 62-66 p. 1995.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Pergamon**. v. 32, n.5 759-769 p. 1994.

BOUDJELLAL, F.; OUCI, H. B.; GUENDOUZI, A.; BENALI, O. *et al.* Experimental and theoretical approach to the corrosion inhibition of mild steel in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle. **Journal of Molecular Structure**, v.1199, 13.p., 2020.

BRAMHAIHAH, K.; PANDEY, I.; SINGH, V. N.; KAVITHA, C. *et al.* Enhanced electrocatalytic activity of reduced graphene oxide-Os nanoparticle hybrid films obtained at a liquid/liquid interface. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 20, n. 3, 2018.

CHANG, S.; LIN, K.-Y. A.; LU, C. Efficient adsorptive removal of Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) from water using graphene oxide. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 99-107, 2014.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C. *et al.* Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, 2016.

CHRISTOPH, P. Peroxide- Induced Liberation of Iron from Heme Switches Catalysis during Luminol Reaction and Causes Loss of Light and Heterodyning of Luminescence Kinetics. **ACS Omega**, v. 4, n. 2, p. 3268-3279, 2019.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291-312, 2013.

COSTA DE OLIVEIRA, M. A.; MECHERI, B.; D'EPIFANIO, A.; PLACIDI, E. *et al.* Graphene oxide nanoplatfoms to enhance catalytic performance of iron phthalocyanine for oxygen reduction reaction in bioelectrochemical systems. **Journal of Power Sources**, v. 356, p. 381-388, 2017.

COTE, L. J.; KIM, F.; HUANG, J. Langmuir- Blodgett assembly of graphite oxide single layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 3, p. 1043, 2009.

DAHLAN, N. A.; NG, S. L.; PUSHPAMALAR, J. Adsorption of methylene blue onto powdered activated carbon immobilized in a carboxymethyl sago pulp hydrogel. **Journal of Applied Polymer Science**, 134, n. 4, p. n/a-n/a, 2017.

DAS, T. R.; JENA, S. K.; MADHURI, R.; SHARMA, P. K. Polymeric iron oxide-graphene nanocomposite as a trace level sensor of vitamin C. **Applied Surface Science**, 449, p. 304-313, 2018.

DAUD, N.; HAMEED, B. Acid Red 1 dye decolorization by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/kaolin catalyst. **Desalination**, 269, n. 1-3, p. 291-293, 2011.

DE CASTRO FARIA, A. B.; MONTEIRO, P. H. R.; AUER, C. G.; ANGELO, A. C. Ectomycorrhizal use for forest bioremediation/Usu de ectomicorrizas na biorremediacao florestal. **Ciencia Florestal**, 27, n. 1, p. 21, 2017.

DIMIEV, A. M.; TOUR, J. M. Mechanism of graphene oxide formation. **ACS nano**, 8, n. 3, p. 3060, 2014.

DONG, S.; DOU, X.; MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. *et al.* Synthesis of graphene oxide/ schwertmannite nanocomposites and their application in Sb(V) adsorption from water. **Chemical Engineering Journal**, 270, p. 205-214, 2015.

DORFEY, D. Adsorção de azul de metileno em óxido de grafeno magnético e avaliação toxicológica do adsorvente em peixes zebra (daniorerio) e em artêmias salinas. 2018. 112 p. Dissertação(Programa de Pós-Graduação em Nanociências) - Universidade Franciscana, Santa Maria - RS.

FILARDO BASSALO, J. M. O Prêmio Nobel de Física de 2010. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, 28, n. 1, p. 205-213, 2011.

FONTENELE, E. G. P.; MARTINS, M. R. A.; QUIDUTE, A. R. P.; MONTENEGRO JÚNIOR, R. M. Contaminantes ambientais e os interferentes endócrinos. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, 54, n. 1, p. 6-16, 2010.

FRIEDRICH, L. C.; ZANTA, C. L. P. S.; MACHULEK JR, A.; QUINA, F. H. Estudo mecanístico das reações fenton e cupro- fenton por análise voltamétrica in situ. **Química Nova**, 40, n. 7, p. 769-773, 2017.

HU, Y.; SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A. Effects of oxidation on the defect of reduced graphene oxides in graphene preparation. **Journal of Colloid And Interface Science**, 450, p. 68-73, 2015.

KLÍMOVÁ, K.; PUMERA, M.; LUXA, J.; JANKOVSKÝ, O. *et al.* Graphene Oxide Sorption Capacity toward Elements over the Whole Periodic Table: A Comparative Study. **Journal of Physical Chemistry C**, 120, n. 42, p. 24203-24212, 2016.

KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A.; BIKIARIS, D. N.; MITROPOULOS, A. C. Graphene composites as dye adsorbents: Review. **Chemical Engineering Research and Design**, 129, p. 75-88, 2018.

LI, T.; LIN, D.; LI, L.; WANG, Z. *et al.* The kinetic and thermodynamic sorption and stabilization of multiwalled carbon nanotubes in natural organic matter surrogate solutions: The effect of surrogate molecular weight. **Environmental Pollution**, 186, p. 43-49, 2014.

LI, Y.; DU, Q.; LIU, T.; SUN, J. *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene. **Materials Research Bulletin**, 47, n. 8, p. 1898-1904, 2012.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; DE AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas Brasileiras: Ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 22, n. 6, p. 1043-1054, 2017.

LIU, B.; SUN, H.; PENG, T.; YANG, J. *et al.* High selectivity humidity sensors of functionalized graphite oxide with more epoxy groups. **Applied Surface Science**, 503, 2020.

LUIZ, C. A. O.; JOSÉ, D. F.; MÁRCIO, C. P. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. **Química Nova**, 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

MAHDAVI, H.; RAHMANI, O. Polyacrylamide-g-Reduced Graphene Oxide Supported Pd Nanoparticles as a Highly Efficient Catalyst for Suzuki–Miyaura Reactions in Water. **Catalysis Letters**, 146, n. 11, p. 2292-2305, 2016.

MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H. *et al.* Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.

MORIMOTO, N.; SUZUKI, H.; TAKEUCHI, Y.; KAWAGUCHI, S. *et al.* Real- Time, in Situ Monitoring of the Oxidation of Graphite: Lessons Learned. **Chemistry of Materials**, 29, n. 5, p. 2150-2156, 2017.

NASCIMENTO, R. F. E. A. *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza. 2014. 256 p.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. D.; VILLA, R. D. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto- fenton. **Química Nova**, 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOVAL, V. E.; OCHOA PUENTES, C.; CARRIAZO, J. G. Magnetita (Fe₃O₄): Una estructura inorgánica con multiples aplicaciones en catálisis heterogénea. **Revista Colombiana de Química**, 46, n. 1, p. 42-59, 04, 2017.

OLASUNKANMI, L. O.; EBENSO, E. E. Experimental and computational studies on propanone derivatives of quinoxalin-6-yl-4,5-dihydropyrazole as inhibitors of mild steel corrosion in hydrochloric acid. **Journal of colloid and interface science**, 561, p. 104, 2020.

OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, C. N.; YOSHIDA, M. I.; LAGO, R. M. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. **Carbon**, 42, n. 11, p. 2279-2284, 2004.

OMS. World health statistics 2018: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals. Geneva: World Health Organization - 2018. 2018.

PAULA, P. W. A. J. D. Atkins Físico-Química. Rio de Janeiro; LTC. 8ª ed. 2008.

PORAHMAD, N.; BAHARFAR, R. Graphene oxide covalently functionalized with an organic superbase as highly efficient and durable nanocatalyst for green Michael addition reaction. **Research on Chemical Intermediates**, 44, n. 1, p. 305-323, 2018. Article.

RAMESHA, G. K.; VIJAYA KUMARA, A.; MURALIDHARA, H. B.; SAMPATH, S. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. **Journal of Colloid And Interface Science**, 361, n. 1, p. 270-277, 2011.

REN, B.; XU, Y.; ZHANG, C.; ZHANG, L. *et al.* Degradation of methylene blue by a heterogeneous Fenton reaction using an octahedron-like, high-graphitization, carbon-doped Fe₂O₃ catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 97, 2019.

RICHARD J. BIGDA. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Progress*. 91: 62-66 p. 1995.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V. *et al.* Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

ROBINSON, B. J.; BAILEY, S. W. D.; O'DRISCOLL, L. J.; VISONTAI, D. *et al.* Formation of Two-Dimensional Micelles on Graphene: Multi-Scale Theoretical and Experimental Study. **Acs Nano**, 11, n. 3, p. 3404-3412, Mar 2017.

RODRIGUES, E.; BRASIL, H.; BARROS, T.; PEREIRA, C. *et al.* Síntese e caracterização do material hidrotalcita-hidroxiapatita dopado com nanotubos de carbono e sua aplicação na catálise da reação de transesterificação. **Cerâmica**, 64, n. 370, p. 166-175, 06 2018.

RÍVEA MEDRI, B.; ALESSANDRO, M.; ELIANA GERTRUDES DE MACEDO, L.; HELOIZA FERREIRA ALVES DO, P. *et al.* Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 21, n. AHEAD, 2016.

SAQUIB, M.; HALDER, A. Reduced graphene oxide supported gold nanoparticles for electrocatalytic reduction of carbon dioxide. **Journal of Nanoparticle Research**, 20, n. 2, 2018.

SATHISH, M.; TOMAI, T.; HONMA, I. Graphene anchored with Fe₃O₄ nanoparticles as anode for enhanced Li- ion storage. **Journal of Power Sources**, 217, n. C, p. 85-91, 2012.

SHI, L. L.; ZHAO, Y.; LI, Y.; HAN, X. *et al.* Octahedron Fe₃O₄ particles supported on 3D MWCNT/graphene foam: In-situ method and application as a comprehensive microwave absorption material. **Applied Surface Science**, 416, p. 329-337, Sep 2017.

SIDHUREDDY, B.; THIRUPPATHI, A. R.; CHEN, A. From graphite to interconnected reduced graphene oxide: One-pot synthesis and supercapacitor application. **Chemical Communications**, 53, n. 55, p. 7828-7831, 2017. Article.

SOMSESTA, N.; SRICHAROENCHAikul, V.; AHT-ONG, D. Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies. **Materials Chemistry and Physics**, 240, 2020.

SONG, L.; LI, C.; CHEN, W.; LIU, B. *et al.* Highly efficient MnO₂/reduced graphene oxide hydrogel motors for organic pollutants removal. **Journal of Materials Science**, 55, n. 5, p. 1984-1995, 2020.

SORRIBES, I.; LIU, L.; DOMÉNECH-CARBÓ, A.; CORMA, A. Nanolayered Cobalt-Molybdenum Sulfides as Highly Chemo- and Regioselective Catalysts for the Hydrogenation of Quinoline Derivatives. **ACS Catalysis**, 8, n. 5, p. 4545-4557, 2018.

TONG, W.; ZHANG, Y.; ZHANG, Q.; LUAN, X. *et al.* Achieving significantly enhanced dielectric performance of reduced graphene oxide/ polymer composite by covalent modification of graphene oxide surface. **Carbon**, 94, p. 590-598, 2015.

TOUNSAADI, H.; KHALIDI, A.; FARNANE, M.; ABDENNOURI, M. *et al.* Experimental design for the optimization of preparation conditions of highly efficient activated carbon from *Glebionis coronaria* L. and heavy metals removal ability. **Process Safety and Environmental Protection**, 102, p. 710-723, 2016.

WANG, M.; MI, G. J.; SHI, D.; BASSOUS, N. *et al.* Nanotechnology and Nanomaterials for Improving Neural Interfaces. **Advanced Functional Materials**, 28, n. 12, Mar 2018.

WANG, M.; ZHANG, Z.; GONG, Y.; ZHOU, S. *et al.* Penta-graphene as a promising controllable CO₂ capture and separation material in an electric field. **Applied Surface Science**, 502, 2020.

WANG, Q.; TIAN, S.; NING, P. Degradation Mechanism of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton- like Reaction Catalyzed by Ferrocene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 53, n. 2, p. 643-649-643-649, 2014.

WANG, W.; CHENG, Y.; KONG, T.; CHENG, G. Iron nanoparticles decoration onto three-dimensional graphene for rapid and efficient degradation of azo dye. **J. Hazard. Mater.**, 299, p. 50-58, // 2015. 10.1016/j.jhazmat.2015.06.010.

WASALATHILAKE, K. C.; LI, H.; XU, L.; YAN, C. Recent advances in graphene based materials as anode materials in sodium-ion batteries. **Journal of Energy Chemistry**, 42, p. 91-107, 2020.

WEI, S.; LIU, L.; LI, H.; SHI, J. *et al.* Photodecolourization of orange II with iron corrosion products and oxalic acid in aqueous solution. **Applied Catalysis A, General**, 417-418, p. 253-258, 2012.

WIDEGREN, J. A.; FINKE, R. G. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 198, n. 1-2, p. 317-341, 2003.

XUE, Z.; ZHAO, S.; ZHAO, Z.; LI, P. *et al.* Thermodynamics of dye adsorption on electrochemically exfoliated graphene. **Journal of Materials Science**, 51, n. 10, p. 4928-4941, 2016.

YAN, H.; TAO, X.; YANG, Z.; LI, K. *et al.* Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue. **Journal of Hazardous Materials**, 268, p. 191-198, 2014.

YANG, J.; TIAN, H.; TANG, J.; BAI, T. *et al.* Self-assembled NiCo₂O₄-anchored reduced graphene oxide nanoplates as high performance anode materials for lithium ion batteries. **Applied Surface Science**, 426, p. 1055-1062, 2017/12/31/ 2017.

YANG, S.-T.; CHEN, S.; CHANG, Y.; CAO, A. *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloid And Interface Science**, 359, n. 1, p. 24-29, 2011.

YINGCHAO, Y.; WILLIAM, R.; XINYU, H.; XIAODONG, L. Enhancing graphene reinforcing potential in composites by hydrogen passivation induced dispersion. **Scientific Reports**, 3, n. 1, 2013.

YU, X. Q.; ZHANG, W. S.; ZHANG, P. P.; SU, Z. Q. Fabrication technologies and sensing applications of graphene-based composite films: Advances and challenges. **Biosensors & Bioelectronics**, 89, p. 72-84, Mar 2017. Article.

YUAN, R.; YUAN, J.; WU, Y.; JU, P. *et al.* Synthesis and characterization of functionalized graphene oxide/polyacrylamide nanocomposites using physical adsorbing and chemical grafting and their applications in polyimide matrix. **J. Mater. Sci.**, 53, n. 16, p. 11460-11472, // 2018. 10.1007/s10853-018-2436-8.

YUE, J. Multiphase flow processing in microreactors combined with heterogeneous catalysis for efficient and sustainable chemical synthesis. **Catalysis Today**, 308, p. 3-19, 2018/06/15/ 2018.

ZALESKA-MEDYNSKA, A.; MARCHELEK, M.; DIAK, M.; GRABOWSKA, E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, 229, p. 80-107, Mar 2016.

ZHAN, W. W.; ZHU, Q. L.; XU, Q. Dehydrogenation of Ammonia Borane by Metal Nanoparticle Catalysts. **Acs Catalysis**, 6, n. 10, p. 6892-6905, Oct 2016.

ZHANG, J.; JIANG, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, L. *et al.* Preparation of Pd/GO/ITO composite electrode and degradation of 2,4-chlorophene. **Journal of Materials Science**, 55, n. 4, p. 1525-1535, 2020.

ZHANG, W. Y.; FU, Y. S.; WANG, X. Co₃O₄ nanocrystals with exposed low-surface-energy planes anchored on chemically integrated graphitic carbon nitride-modified nitrogen-doped graphene: A high-performance anode material for lithium-ion batteries. **Applied Surface Science**, 439, p. 447-455, May 2018.

ZHANG, Y. Y.; LI, K.; HUANG, J. X.; WANG, Y. H. *et al.* Preparation of monodispersed sulfur nanoparticles-partly reduced graphene oxide-polydopamine composite for superior performance lithium-sulfur battery. **Carbon**, 114, p. 8-14, Apr 2017. Article.

ZHONG, W.; LIU, H. L.; BAI, C. H.; LIAO, S. J. *et al.* Base-Free Oxidation of Alcohols to Esters at Room Temperature and Atmospheric Conditions using Nanoscale Co-Based Catalysts. **Acs Catalysis**, 5, n. 3, p. 1850-1856, Mar 2015.

ZHU, D. J.; WEN, Y. H.; XU, Q.; ZHU, Q. L. *et al.* Surface-Amine-Implanting Approach for Catalyst Functionalization: Prominently Enhancing Catalytic Hydrogen Generation from Formic Acid. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2017, n. 40, p. 4808-4813, 2017. Article.

ÁVILA, A. F.; PEIXOTO, L. G. Z. D. O.; SILVA NETO, A.; ÁVILA JUNIOR, J. D. *et al.* Bending investigation on carbon fiber/epoxy composites nano-modified by graphene. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, 34, n. 3, p. 269-275, 09 2012.