



LARISSA CRISTINA APARECIDA SOUZA

**MODELAGEM TEÓRICA DE GRAFENO E ÓXIDO DE
GRAFENO PARA TRATAMENTO DE CORANTES EM
EFLUENTES TÊXTEIS**

**LAVRAS - MG
2019**

LARISSA CRISTINA APARECIDA SOUZA

**MODELAGEM TEÓRICA DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO PARA
TRATAMENTO DE CORANTES EM EFLUENTES TÊXTEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso
(TCC) apresentada a Universidade
Federal de Lavras, como parte das
exigências para obtenção do título
de Licenciado em Química.

APROVADO EM 05 DE JULHO DE 2019

Dr. Cleber Paulo Andrada Anconi UFLA
Dr. Kátia Julia de Almeida UFLA
Dr. Willian Miguel da Silva Borges UFLA

Prof. Dr. . Cleber Paulo Andrada Anconi
Orientador

**Lavras, MG
2019**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado à oportunidade de chegar até este momento e ter me dado forças e capacidade para continuar apesar dos momentos difíceis.

Agradeço também a minha família, em especial a meus pais e irmãos que sempre me apoiaram para que este sonho se tornasse realidade e por nunca me deixarem desistir mesmo que parecesse impossível.

Ao Professor Dr. Cleber Paulo Andrada Anconi, meu orientador pela oportunidade, dedicação e ensinamentos que levarei por toda minha vida.

À Dr. David A. Case por ter gentilmente contribuído para obtenção da licença do software original Amber18 para uso no Laboratório de Química Fundamental (LQF).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade.

Muito obrigada.

RESUMO

A economia brasileira é fortemente dependente das indústrias têxteis, no entanto esta indústria é a responsável pela geração de grandes quantidades de efluentes intensamente poluidores, com elevada carga orgânica, cor intensa e quantidade expressiva de compostos químicos tóxicos, nocivos ao meio ambiente e aos seres vivos. É notável que a carga poluidora presente nos efluentes seja diversificada, sendo proveniente dos processos industriais que contemplam a sequência de produção e acabamento têxtil. Esses processos envolvem corantes, tensoativos, espessantes e produtos químicos diversos. O presente trabalho teve como foco o estudo teórico da interação dos corantes índigo carmina e reativo laranja 16 com modelos de grafeno e grafeno oxidado, tendo em vista uma investigação da estabilidade e a plausibilidade do trato de efluentes com esses materiais. O estudo por simulações de Dinâmica Molecular entre esses corantes e grafeno foi realizado. As simulações efetuadas em vácuo e em solvente implícito, em 300 K, indicaram que a adsorção desses corantes em grafeno é favorável, devido à análise das energias totais de interação obtidas sendo -23 kcal/mol para a interação entre o corante índigo carmina e a folha de grafeno e -27 kcal/mol para a interação do corante reativo laranja 16 e o grafeno, ambos os valores para solvente implícito. Para as simulações realizadas não foi possível indicar qual sistema apresenta uma melhor estabilidade devido aos altos valores de desvio (STD) apresentados pelas simulações, que podem ser devido ao curto tempo de simulação utilizado ou a alta flexibilidade dos sistemas. Como etapa de execução da pesquisa proposta, um modelo tridimensional de óxido de grafeno foi elaborado, tendo por base dados experimentais.

Palavras-chave: Grafeno, Óxido de grafeno, Dinâmica Molecular, Adsorção.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Estrutura de grafeno precursora de alótropos de carbono: (a) Fulereo, (b) nanotubo de carbono e (c) Grafite	19
Figura 3.2 - Esquema de produção de grafeno pelos métodos top-down e botton-up	19
Figura 3.3 - Representação das equações de energia potencial, da esquerda para a direita: deformação no comprimento (estiramento) de ligação; deformação no ângulo de ligação; ângulo de torção e interação de van der Waals	22
Figura 4.1 - Arquivo de entrada para minimização	24
Figura 4.2 - Arquivo de entrada para execução da DM no vácuo	24
Figura 5.1 - Modelo de folha de grafeno	25
Figura 5.2 - Modelo de folha de óxido de grafeno	26
Figura 5.3 - Modelo de corante índigo carmina	26
Figura 5.4 - Modelo de corante reativo laranja 16	27
Figura 5.5 - Folha de grafeno com o corante índigo carmina	27
Figura 5.6 - Folha de grafeno com o corante reativo laranja 16	28
Figura 5.7 - Representação do sistema contendo o corante índigo carmina adsorvido em grafeno em uma caixa de água do tipo TIP3P	28
Figura 5.8 - Representação do sistema contendo o corante reativo laranja 16 adsorvido em grafeno em uma caixa de água do tipo TIP3P	29
Figura 5.9 - Dados dos arquivos de saída para a interação índigo carmina e grafeno no vácuo	30
Gráfico 5.1 - Representação da variação de energia com o tempo para o sistema do corante índigo carmina adsorvido em grafeno. Em preto representação para sistema no vácuo e em vermelho representação para solvente implícito	34
Gráfico 5.2 - Representação da variação de energia com o tempo para o sistema do corante reativo laranja 16 adsorvido em grafeno. Em preto representação para sistema no vácuo e em vermelho representação para solvente implícito	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Composição dos sistemas em estudos.....	29
Tabela 5.2 - Valores obtidos para simulação no vácuo entre índigo carmina e grafeno	31
Tabela 5.3 - Valores obtidos para simulação no vácuo entre reativo laranja 16 e grafeno	31
Tabela 5.4 - Valores obtidos para simulação em solvente implícito entre índigo carmina e grafeno	32
Tabela 5.5 - Valores obtidos para simulação em solvente implícito entre reativo laranja 16 e grafeno	32

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVO	10
2.1 Objetivos Específicos	10
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
3.1 A Indústria Têxtil	11
3.2 Efluentes Têxteis	12
3.3 Corantes Têxteis	13
3.3.1 Classificação do Corante	14
3.4 Métodos de Tratamento de Efluentes	16
3.5 Adsorção	17
3.5.1 Fatores que afetam a adsorção	17
3.6 Derivados de carbono	18
3.6.1 Grafeno	18
3.6.2 Óxido de grafeno	20
3.7 Dinâmica Molecular	21
4. METODOLOGIA	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 Análise dos arquivos de saída	29
5.2 Gráficos	33
5.2.1 EP_{tot} vs. Tempo	34
6. CONCLUSÃO	35
7.REFERÊNCIAS	36

1. INTRODUÇÃO

Os pigmentos de origem natural já são utilizados há milhares de anos pela civilização humana, isto pode ser observado pelas várias inscrições existentes em cavernas, rochas e árvores. O modo como estes corantes eram obtidos até o século XIX se dava de forma natural e eram obtidos de minerais, vegetais e insetos. Foi apenas em 1856 que se passou a utilizar os corantes sintéticos ou artificiais, devido ao químico inglês William Henry Perkin que sintetizou a Mauveína. A partir desta realização científica, diversos corantes passaram a ser produzidos para utilização em várias áreas industriais como, por exemplo, indústrias de cosméticos, tintas, papel, plástico e principalmente indústrias têxteis.

A economia brasileira é fortemente dependente das indústrias têxteis, no entanto esta indústria é a responsável pela geração de grandes quantidades de efluentes, intensamente poluidores, possuindo alta carga orgânica, cor intensa e compostos químicos nocivos ao meio ambiente e aos seres vivos.

A carga poluidora presente nos efluentes é muito diversificada. Dentre estes constituintes estão corantes reativos, cloretos, silicatos de sódio, ácido oxálico, sulfato de sódio, ácido fórmico, dispersantes, goma, estabilizadores orgânicos, umectantes, corantes dispersos e pigmentos.

São utilizados vários métodos para a remoção de compostos contaminantes em efluentes, porém sua aplicação demanda uma grande quantidade de energia e um elevado custo de execução. Devido a isso a adsorção se apresenta como uma alternativa para o tratamento e remoção seletiva de determinadas espécies presentes em efluentes. Dentre os motivos pelos quais a adsorção se destaca podemos citar sua simplicidade de operação, sua efetividade de remoção de contaminantes e seu baixo custo de aplicação.

Uma das formas de se estudar as interações intermoleculares e o que ocorre durante o processo de adsorção é por meio da utilização da Dinâmica Molecular. A Dinâmica Molecular é um método de simulação computacional que consiste na análise do movimento dos átomos em uma molécula ou de átomos individuais ou moléculas em sólidos, líquidos e gases, de acordo com as leis de movimento de Newton.

Com o desenvolvimento e aperfeiçoamento da nanotecnologia e da nanociência, vários nanomateriais vem sendo utilizados como adsorventes para a remoção de corantes de

efluentes industriais, obtendo-se bons resultados. Entre os vários nanomateriais de carbono, o grafeno possui um destaque por suas impressionantes propriedades.

O grafeno e o óxido de grafeno estão se mostrando excelentes adsorventes devido à associação de seus potenciais de adsorção, propriedades mecânicas, térmicas e estabilidade química. Juntamente com a grande área superficial e possibilidade de inserção de grupos funcionais.

Sendo assim, devido ao crescimento das exigências na área ambiental com relação à qualidade dos efluentes liberados no meio ambiente, há uma demanda para a criação de novas tecnologias que colaborem para o aperfeiçoamento do modo como os efluentes têxteis vêm sendo tratados.

2. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho possui como objetivo estudar a viabilidade do uso do grafeno e óxido de grafeno para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis através do estudo teórico da interação de corantes específicos com modelos desses materiais.

2.1 Objetivos Específicos

1. Produção dos modelos moleculares entre eles o óxido de grafeno para utilização durante realização da pesquisa proposta e ou futuros estudos;
2. Avaliação da interação entre modelos de grafeno e óxido de grafeno e os corantes índigo carmina e reativo laranja 16 (simulação da adsorção), em fase gás e em fase condensada.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A Indústria Têxtil

A produção de tecidos está entre as atividades mais antigas realizadas pelo homem. Embora seja observado um grande avanço tecnológico nas indústrias, a produção de tecidos naturais nos dias de hoje ainda ocorre pela transformação da fibra em fios e de fios em tecidos. A partir disso estes tecidos seguem para a produção de vestuários, cortinas, roupas de mesa e cama, entre outros (BELLIS, 2017).

A indústria têxtil se apresenta como grande consumidora de produtos químicos. Sendo estes utilizados durante a fabricação de fibras sintéticas, naturais e também como auxiliares no beneficiamento (BELTRAME; NETO; DANTAS, 2000).

Podemos classificar as fibras têxteis em sintéticas e naturais. Dentre as fibras naturais estão as de origem animal (lã), vegetal (algodão, linho, entre outras) e mineral (amianto). Já as fibras sintéticas são divididas em polímeros naturais (raion viscose, raion acetato) e polímeros sintéticos (acrílico, elastano, entre outras) (BELTRAME; NETO; DANTAS, 2000).

De acordo com BRAILE e CAVALCANTI (1993), as etapas que compreendem a produção de tecidos são:

- Matéria-prima em fardos
- Preparação da fiação
- Tingimento de fios
- Engomagem
- Tecelagem/Malharia
- Chamuscagem
- Desengomagem e Lavagem
- Cozimento e Lavagem
- Alvejamento e Lavagem
- Mercerização e Lavagem
- Secagem
- Estamparia
- Tinturaria
- Lavagem

- Acabamento

O processo de conversão da fibra crua em tecido ainda não acabado ou em fios, é realizado especialmente por máquinas, não ocorrendo à geração de efluentes contaminados (BELTRAME; NETO; DANTAS, 2000). As etapas que promovem o elevado consumo de água e geração de grandes quantidades de efluentes que possuem carga poluente considerável são a desengomagem, tingimento e estamparia (WOLFF, 1997).

Segundo BARCELOS, SOUZA e SELKE (2009) os efluentes gerados pelas indústrias têxteis podem ser constituídos por uma grande quantidade de reagentes utilizados durante a produção dos tecidos como corantes reativos, pequenas quantidades de corantes dispersos, pigmentos, goma a base de carboxi metil amido e álcool polivinílico, silicatos de sódio, estabilizadores orgânicos, tensoativos diversos (umectantes, detergentes, emulgadores, sequestrantes e dispersantes), ácido fórmico e oxálico, amaciantes, cloreto e sulfato de sódio.

3.2 Efluentes Têxteis

De acordo com TOLEDO (2004) a água se apresenta na natureza em uma grande quantidade, sendo que cerca de 97,5% desta está presente nos oceanos, mares e lagos salgados, sendo, deste modo, imprópria para o consumo. Os outros 2,5% restantes, representam às águas doces, sendo que 90% deste total estão nos mananciais subterrâneos e os 10% estão presentes na superfície da Terra. De toda a água que pode ser utilizada para o consumo, 70% são utilizados na agricultura, 22% nas indústrias e os 8% restantes são utilizados para o consumo das pessoas. De todo o total utilizados pelas indústrias o setor têxtil é responsável pelo consumo de cerca de 15%.

A propriedade solvente apresentada pela água impossibilita de encontrarmos a mesma no estado de pureza absoluta. São várias as impurezas encontradas nas águas naturais, algumas inofensivas, poucas desejáveis e outras muito perigosas (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991).

A contaminação das águas pelas indústria têxteis ocorre principalmente nas etapas de tinturaria e acabamento se compararmos com as etapas de fiação e tecelagem (TOLEDO, 2004).

Segundo MORAN, HALL e HOWELL (1997) e TALARPOSHTI, DONNELLY e ANDERSON (2001) a água é utilizada por essas indústrias tanto como um meio de

transporte, como para se realizar a remoção das substâncias químicas utilizadas durante os processos realizados para a produção dos tecidos.

De acordo com HASSEMER e SENS (2002) os efluentes têxteis são caracterizados por uma grande variedade de cargas, devido à diversidade dos processos industriais que contemplam a sequência de produção e acabamento têxtil, nos quais estes processos envolvem corantes, tensoativos espessantes e produtos químicos diversos que fazem do efluente algo muito complexo, normalmente com grandes concentrações de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), e com distintas características de biodegradação.

3.3 Corantes Têxteis

O critério mais utilizado para se caracterizar um efluente têxtil é sua coloração, que é devido à presença dos corantes, em especial os solúveis em água que muitas são perceptíveis até em baixas concentrações (SARASA et al., 1998).

De acordo com KUNZ et al. (2002) os corantes são normalmente moléculas que apresentam dois grupos: o grupo cromóforo e o grupo reativo ou auxocromo. O grupo cromóforo é responsável pela coloração do corante, deste grupo os principais cromóforos são: $-C=C-$, $-C=N-$, $-NR_2$, $-C=O$, $-N=N-$, $-CH=$, $-NO_2$ e $-NO$ (ZILLE, 2005). Já o grupo reativo é responsável pela fixação do corante à fibra do tecido, sendo os principais: $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ e $-OCH_3$ (ALMEIDA, 2007).

Podemos classificar os corantes em orgânicos e inorgânicos, e subdividi-los em compostos naturais e sintéticos. Esta classificação leva em consideração a forma como ocorre a fixação do corante à fibra ou pela estrutura química do corante (GUARATINI e ZANONI, 2000).

De acordo com GUARATINI e ZANONI (2000) o modo de fixação da molécula de corante à fibra do tecido é geralmente realizado em solução aquosa e pode basicamente envolver interação de hidrogênio, ligação iônica, ligação covalente ou interações de van der Waals.

3.3.1 Classificação do Corante

Com relação e estrutura química do corante, a classificação é feita como: atraquinonas (cromóforo benzoquina ou quinona), azocorantes (cromóforo -N=N-), índigo (presença de enxofre) ftalocianinos (presença de metais) (ALI, 2010). A classificação do Corante também pode levar em consideração o método pelo qual o corante é fixado à fibra do tecido (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996).

Os principais grupos representantes do modo de classificação por fixação estão representados abaixo:

Corantes Reativos: estes corantes possuem um grupo eletrofílico (reativo) que possui a capacidade de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas, como também com grupos amino das poliamidas (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Uma característica apresentada por este tipo de corante é a alta solubilidade em água e a formação de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, na qual a ligação disponibiliza maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparamos a outros tipos de corante no qual o processo de coloração é realizado por meio de ligações de maior intensidade (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes Diretos: Neste grupo, os corantes são caracterizados por sua solubilidade em água e sua capacidade de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, entre outros) por meio de interações de van der Waals. Pode-se aumentar a afinidade do corante com a utilização de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que fornece um aumento na adsorção do corante sobre a fibra têxtil. Este grupo de corantes é composto essencialmente por corantes que possuem mais de um grupo azo ou pré-transformados em complexos metálicos. A grande vantagem que este grupo apresenta é o alto grau de exaustão durante a aplicação e assim a redução da quantidade de corantes nos efluentes gerados (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes Azóicos: Estes são compostos coloridos, não solúveis em água e são realmente sintetizados sobre a fibra do tecido no decorrer do processo de tingimento. (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes Ácidos: Este nome é devido a um grande grupo de corantes aniônicos que possuem três grupos sulfônicos. Este grupos substituintes ionizáveis deixam o corante solúvel em água, têm grande importância no método de utilização do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes a Cuba: Os corantes deste grupo são utilizados praticamente insolúveis em água, no entanto, no decorrer do processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução básica, se tornando um composto solúvel. Após isso ocorre a oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, entre outros, e regenera o corante a sua forma original (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes de Enxofre: Uma característica deste grupo é que após a utilização os corantes se tornam compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, que são muito insolúveis em água. Este são utilizados após a pré-redução em banho de ditionito de sódio que confere a eles a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra ao entrar em contato com o ar. Estes corantes são normalmente utilizados em tinturas de fibras celulósicas. A utilização destes corantes gera resíduos altamente tóxicos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes Dispersivos: Os corantes que compõem este grupo são insolúveis em água e utilizados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas por meio de suspensão (partículas entre 1 a 4 micrometros). Este grupo de corantes é utilizado principalmente em tinturas de fibras sintéticas (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes Pré-Metalizados: Os corantes presentes neste grupo são utilizados principalmente para tinturas de fibras protéicas e poliamida. Estes corantes se caracterizam por possuírem um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes Branqueadores: Uma das características das fibras têxteis no seu estado bruto é apresentarem uma coloração amarelada por absorver luz especialmente na faixa de baixo comprimento de onda, por serem compostas primariamente de materiais orgânicos. A

redução desta coloração é realizada por meio da oxidação da fibra com alvejantes químicos ou com a utilização de corantes brancos também conhecidos por branqueadores ópticos ou fluorescentes (GUARATINI e ZANONI, 2000).

O corante índigo é amplamente utilizado pelas indústrias têxteis, para a coloração de tecidos. Este possui uma solubilidade em água menor que 2 mg/L, e recebe um tratamento para torná-lo mais solúvel antes de ser utilizado pela indústria. Para a produção do índigo carmina é realizada a reação do índigo com ácido sulfúrico. Além de ser utilizado para coloração de tecidos o índigo carmina possui outras aplicações, como corante alimentício e indicador em reações químicas da área analítica (AMMAR et al. 2006).

Alguns estudos têm demonstrado que este corante possui alta toxicidade, podendo causar irritação na pele e nos olhos com danos que podem ser permanentes à córnea e à conjuntiva. O índigo carmina possui difícil remoção de efluentes aquosos e resistência a tratamentos biológicos convencionais (CARVALHO, 2010).

O corante reativo laranja 16, é conhecido também por corante reativo remazol brilhante laranja 3R, integra a família dos azocorantes. Esta família é muito utilizada para coloração de fibras têxteis e se caracterizam por apresentarem alta resistência a processos de biodegradação aeróbios. Este corante também pode causar danos à saúde como irritação aos olhos, pele e sistema respiratório (CARVALHO, 2010).

Devido a estes fatores a remoção destes corantes de efluentes aquosos se faz necessário devido aos danos que estes podem causar a saúde e ao meio ambiente.

3.4 Métodos de Tratamento de efluentes

Muitos são os métodos utilizados pelas indústrias têxteis brasileiras para o tratamento de seus efluentes contaminados. Essas indústrias utilizam métodos que garantam o controle exigido por órgãos ambientais legais. Alguns destes métodos são:

Membranas: a utilização de membranas, nanofiltração, possibilita o tratamento de grandes volumes de efluentes, porém os custos são elevados e apresenta uma dificuldade de limpeza das partes filtrantes. A retirada dos corantes presentes nos efluentes se baseia no tamanho dos mesmos, as moléculas de corantes maiores ficam retidas nos filtros (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Eletrólise: este método consiste em se realizar a degradação da molécula de corante, através de um potencial ou corrente controlada ou então o uso de reagentes secundários gerados eletroliticamente. No entanto, sua utilização demanda uma grande quantidade de energia, ocorrência de reações paralelas inconvenientes e geração de compostos possivelmente tóxicos (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Radiação Ultravioleta: este método permite o tratamento de uma grande quantidade de efluente de forma rápida e com bons resultados, no entanto é um processo economicamente desvantajoso (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Biodegradação: existem vários microrganismos que podem ser utilizados para degradação de compostos poluentes. Dentre os microrganismos existentes para o tratamento de efluentes contendo corantes pelo método de biodegradação, os fungos basidiomicetos se destacam por seres capazes de degradar uma variedade de corantes de forma eficiente (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Outra técnica que surge como forma de tratamento para efluentes têxteis contaminados é a adsorção por possuir uma fácil execução, menor custo de aplicação e grande eficiência.

3.5 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde um soluto é retirado de uma fase fluida e depositado na superfície de uma fase sólida. O material sobre o qual a adsorção ocorre é denominado adsorvente e o composto adsorvido é denominado adsorbato. A adsorção ocorre devido a interações entre o sólido e as moléculas que estão presentes na fase fluida (RUTHVEN, 1984).

3.5.1 Fatores que afetam a adsorção

Diversos fatores podem influenciar no processo de adsorção dentre estes podemos citar (LUZ, 2009; RUTHVEN, 1984):

- Estrutura molecular ou natureza do adsorbato: o diâmetro molecular do adsorbato afeta na adsorção, pois moléculas menores podem ser adsorvidas com uma maior facilidade se comparadas às moléculas maiores.
- Área superficial do adsorvente: a capacidade de adsorção pode ser aumentada pelo aumento da área superficial do adsorvente utilizado.
- Solubilidade do soluto: a interação do adsorbato com as moléculas do meio fluido pode acarretar em uma diminuição da adsorção.
- Temperatura: a temperatura irá afetar a extensão de adsorção.
- Velocidade de agitação: são obtidos melhores resultados de adsorção quando se tem uma dispersão homogênea das partículas envolvidas, devido ao fato de a espessura da camada limite ser reduzida e ocorrer o aumento da taxa de transferência de massa.

3.6 Derivados de carbono

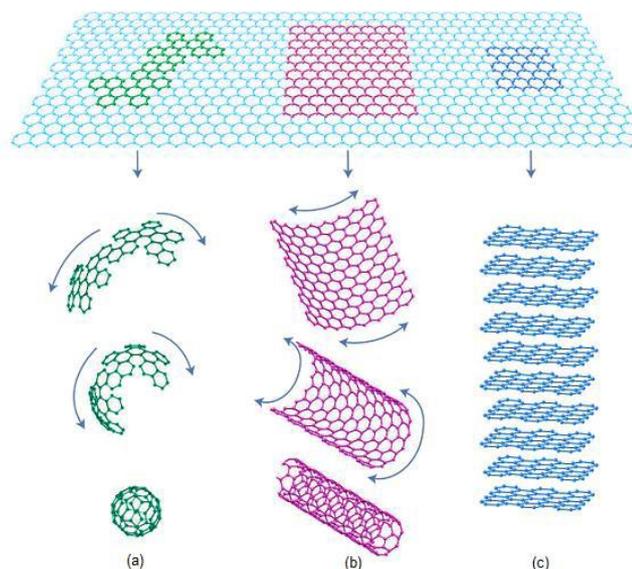
3.6.1 Grafeno

O carbono apresenta a propriedade de encadeamento, ou seja, formação de ligação entre seus átomos gerando vários compostos estáveis. Estes compostos formados apresentam formas moleculares e estruturas cristalinas diferentes, onde são chamados de formas alotrópicas do carbono, que apresentam propriedades distintas (NEGRETI, 2016). Dentre estes alótropos podemos destacar o diamante, grafite, fulereno e o grafeno.

No ano de 2004, o grupo do professor GEIM obteve e caracterizou em laboratório o grafeno pela primeira vez, o grafeno é uma monocamada de átomos de carbono ligados entre si, por hibridização sp^2 , sendo uma rede bidimensional (2D) e com espessura de um átomo (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Dependendo de como é moldado o grafeno pode dar origem a diferentes estruturas. Pode ser embrulhado no formato de uma bola, originando assim o fulereno, enrolando-se a folha de grafeno formando um cilindro oco forma-se os nanotubos de carbono, ou empilhando-se as folhas tridimensionalmente, dando origem ao grafite (Figura 3.1) (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Figura 3.1 - Estrutura de grafeno precursora de alótropos de carbono: (a) Fulereo, (b) nanotubo de carbono e (c) Grafite.

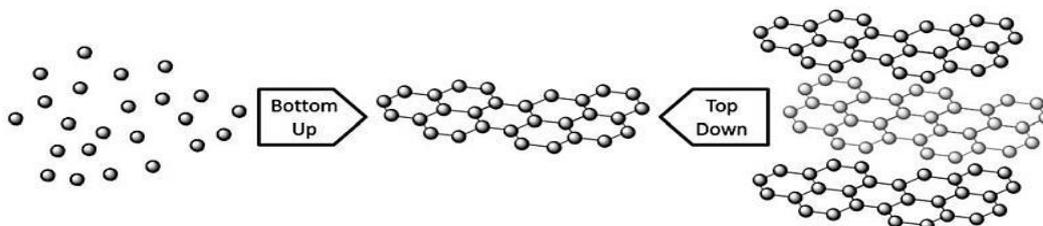


Fonte: Adaptado de Geim e Novosolev (2007).

O grafeno apresenta uma alta condutividade elétrica. Já sua condutividade térmica é superior a de todos os materiais conhecidos, o grafeno se enquadra como o material mais resistente e duro existente, isto devido à força entre seus carbonos sp^2 (NEGRETI, 2016).

O grafeno pode ser obtido por duas maneiras principais, “top-down” e “bottom-up”, sendo que a primeira envolve a separação das camadas de grafite, obtendo-se assim folhas de grafeno individuais ou em pequenos empilhamentos. O método “bottom-up” se baseia na fabricação do grafeno a partir de moléculas de carbono simples, como o metano, por exemplo. A figura 3.2 apresenta um esquema simplificado destas duas técnicas (EDWARDS, 2013).

Figura 3.2 - Esquema de produção de grafeno pelos métodos top-down e botton-up.



Fonte: Adaptado de Edwards (2013).

No método bottom-up resulta em folhas de grafeno com um menor grau de defeitos, sendo esta característica de extrema importância para sua aplicação em áreas eletrônicas, porém neste método não é possível a produção em grandes quantidades. Já o método top-down apresenta uma produção de grafeno com baixo custo e elevado rendimento. (SANTOSH e BHANUREKA, 2015).

Um dos principais motivos para obtenção de grafeno a partir de grafite é sua ampla disponibilidade no país, devido ao fato de o Brasil ser um dos maiores produtores mundiais de grafite (DUARTE, 2014).

Muitas pesquisas têm obtido ótimos resultados com a utilização do grafeno como adsorventes para remoção de poluentes como metais pesados, fármacos, hidrocarbonetos de petróleo e compostos orgânicos em geral (SAMARTINI, 2017).

3.6.2 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno, produzido a partir da esfoliação do óxido de grafite, é uma forma altamente oxidada do grafeno composto por uma diversidade de funcionalidades de oxigênio como grupos epóxi, hidroxila, carboxílicos e carbonila, sendo os dois primeiros predominantes na estrutura do óxido de grafeno. Estes grupos dão ao óxido de grafeno características de hidrofobicidade, dispersibilidade e compatibilidade com diversas matrizes poliméricas (MARASCHIN, 2016).

A introdução dos grupos funcionais citados resulta em um aumento de espaçamento interlamelar, assim como na mudança da hibridização de alguns átomos de sp^2 para sp^3 . A quantidade, o tipo e a localização dos grupos funcionais variam de acordo com o método de oxidação e o tipo de grafite precursor utilizado. A indicação mais visível de ocorrência de oxidação do grafeno é a mudança de cor de cinza para marrom (MARASCHIN, 2016).

Durante a funcionalização do grafeno com os grupos hidroxila e epóxido, ocorre à alteração no comprimento de ligação entre os átomos de carbono, há um aumento deste do valor padrão do grafeno (0,142 nm) para o valor padrão da ligação entre carbonos no diamante (0,154 nm). Essa alteração corresponde à mudança de hibridização sp^2 para sp^3 , à medida que o recobrimento da camada de grafeno aumenta (Boukhvalov e Katsnelson, 2008).

A obtenção de óxido de grafeno pode ser realizada pelos métodos de Brodie (BRODIE, 1859), Staudenmaier (STAUDENMAIER, 1988) ou Hummers (HUMMERS;

OFFEMAN, 1958), ou por aplicação de alguma variação desses métodos. Estes métodos em princípio, utilizam exfoliação química de grafite com agente oxidante forte em presença de ácido mineral forte. No método de Brodie e Staudenmaier há utilização da combinação entre potássio clorado com ácido nítrico para realização da oxidação do grafite. Já o método de Hummers realiza o tratamento do grafite com permanganato de potássio e ácido sulfúrico. O óxido de grafeno tem despertado atenção devido ao fato de através dele haver a possibilidade de produção de grafeno em grande escala (SAMARTINI, 2017).

O uso do grafeno e do óxido de grafeno como adsorventes têm apresentados bons resultados na remoção de poluentes em efluentes contaminados, devido a grande área superficial que os mesmos apresentam. A presença dos grupos funcionais presentes no óxido de grafeno ajudam a aumentar sua eficiência como adsorvente (SAMARTINI, 2017).

3.7 Dinâmica Molecular

Existe uma diversidade de técnicas que possuem como objetivo o estudo avaliação das interações de átomos e moléculas. A Dinâmica Molecular (DM) é uma das ferramentas dos cálculos computacionais para estas interações. Com a utilização da DM é possível analisar os movimentos individuais e coletivos dos componentes do sistema em estudo ao longo do tempo, sendo possível assim a interpretação dos processos que estão ocorrendo no sistema (RAMOS, 2012).

Os cálculos utilizados em dinâmica molecular baseiam-se na resolução da equação do movimento de Newton para cada átomo do sistema (OLIVEIRA, 2013). Simulações por DM empregam em seu formalismo o cálculo do gradiente de energia potencial $V(r)$, função diferencial das coordenadas atômicas. A equação de Newton é resolvida em espaços de tempo utilizando escala de femtossegundos. As coordenadas atômicas em função do tempo, representam a trajetória de uma partícula em um período de tempo determinado (OLIVEIRA, 2013).

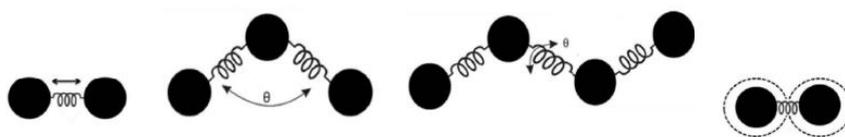
De modo geral, a realização de dinâmica molecular passa por três etapas: minimização, etapa de equilíbrio e cálculo da trajetória no equilíbrio (etapa de produção) para gerar os dados necessários para formar um conjunto (ensemble) representativo do sistema (OLIVEIRA, 2013).

A realização da minimização se faz necessária devido ao fato da mesma remover possíveis tensões presentes no sistema inicial, à etapa de equilíbrio leva o sistema a uma configuração compatível ao estado de equilíbrio termodinâmico. A realização destas etapas tem por objetivo remover as fortes interações repulsivas e de van der Waal, para que não haja distorção estrutural local e se obtenha um resultado de simulação instável (OLIVERA, 2013).

Em dinâmica molecular clássica, a energia total de uma molécula é dividida em várias equações de energia potencial que consideram deformação do comprimento de ligação (s), ângulo de ligação (a), ângulo de torção (t) e interações de van der Waals, conforme indicado abaixo. A Figura 3.3 traz uma representação da interação contemplada em cada termo dessa equação (Equação 2.1) (NASCIMENTO,2013).

$$E_{\text{potencial total}} = E_s + E_a + E_t + E_{\text{vdW}} \quad (2.1)$$

Figura 3.3 - Representação das equações de energia potencial, da esquerda para a direita: deformação no comprimento (estiramento) de ligação; deformação no ângulo de ligação; ângulo de torção e interação de van der Waals.



Fonte: Adaptado de Nascimento (2013).

4. METODOLOGIA

Para execução deste projeto optou-se pela utilização de Dinâmica Molecular (MD). Esta escolha foi motivada pelo fato de o estudo ser realizado para sistemas com considerável número de átomos e conseqüentemente, considerável número de elétrons, inviabilizando um estudo dessa natureza, efetuado por meio de mecânica quântica.

Os modelos moleculares utilizados neste trabalho foram construídos ou representados por intermédio dos programas Avogadro, GaussView 5.0 e VMD.

Para o emprego da dinâmica molecular (DM) foi utilizado o programa Amber 18, disponível nos computadores do Laboratório de Química Fundamental (LQF), laboratório onde este trabalho foi realizado. Foi empregado o campo de forças GAFF nas simulações. Além disso, o preparo de arquivos necessários à realização das simulações, foi efetuado com o conjunto de programas denominado Ambertools 18. Mediante emprego desses softwares as seguintes etapas foram executadas:

- Obtenção de parâmetros para as estruturas sob investigação;
- Construção de biblioteca com dados dos adsorventes e corantes como os parâmetros que indicam os átomos e suas posições em cada estrutura estudada;
- Obtenção de coordenadas relativas aos sistemas solvatados;
- Construção de um sistema modelo de óxido de grafeno, tendo por base dados experimentais. Atribuição de cargas atômicas de modelo diminuto para modelo realístico.
- Realização da MD contemplando minimização inicial, aquecimento e equilíbrio dos sistemas;

Para o estudo de solvatação do sistema foi utilizada a ferramenta xleap presente no pacote Ambertools 18. Nessa tarefa, utilizou-se uma caixa de 8 angstroms de moléculas de água do tipo TIP3P.

A minimização do sistema foi realizada para eliminar possíveis contatos indevidos que possam estar presentes nas estruturas iniciais. A minimização realizada possui 500 steps, que levaram os sistemas para os mínimos locais mais próximos e removeram maiores deformações apresentadas pelos sistemas.

A Figura 4.1 apresenta um dos arquivos de entrada utilizados para execução da minimização do sistema no vácuo. O parâmetro `imin` igual um indica que a minimização será realizada, `maxcyc` e `ncyc` apresentam os números de passos que serão executados, o `ntb` igual a zero considera que o sistema em estudo está em condições periódicas, `igb` igual a zero indica que o sistema está no vácuo e `cut` indica que para o sistema há um corte de 12 angstroms.

Para o cálculo com solvente implícito (solução aquosa) o parâmetro `igb` assumiu valor unitário, conforme consta no manual do software Amber18.

Figura 4.1 - Arquivo de entrada para minimização.

```

&cntrl
  imin   = 1,
  maxcyc = 500,
  ncyc   = 250,
  ntb    = 0,
  igb    = 0,
  cut    = 12
/

```

Fonte: do autor (2019).

Os arquivos de coordenada obtidos após a minimização foram utilizados para as simulações de dinâmica molecular. A temperatura foi mantida em 300 K. Foram executados um total de 100.000 steps (nstlim = 100.000) com um intervalo de tempo de 1 fs (dt = 0.001). Esse número de passos implicou em simulações de 100 ps (etapa de produção). O ntp equal a 100 indica que a cada 100 passos as trajetórias serão gravadas, o gamma_ln indica a frequência de colisão. A Figura 4.2 apresenta o arquivo de entrada utilizado para realização da DM no vácuo.

Figura 4.2 - Arquivo de entrada para execução da DM no vácuo

```

&cntrl
  imin = 0, ntb = 0,
  igb = 0, ntp = 100, ntwx = 100,
  ntt = 3, gamma_ln = 1.0,
  tempi = 300.0, temp0 = 300.0,
  nstlim = 100000, dt = 0.001,
  cut = 12.0
/

```

Fonte: do autor (2019).

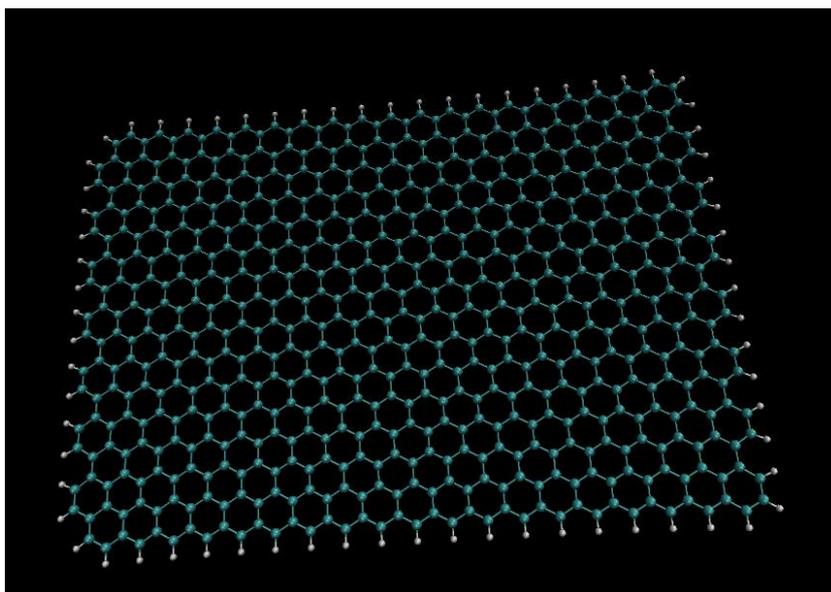
Após a realização destas etapas e execução da DM, foram obtidos arquivos contendo as informações referentes ao comportamento do sistema ao longo da execução da DM. A partir dos dados obtidos foi possível determinar as energias de interação e prever qual interação entre os compostos estudados é mais favorável.

Foram realizadas as seguintes simulações: índigo carmina isolado, reativo laranja 16 isolado, grafeno isolado e a interação entre índigo carmina e grafeno e reativo laranja 16 e grafeno, totalizando 5 simulações realizadas para o vácuo e para solvente implícito. Os dados obtidos dessas interações foram analisados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

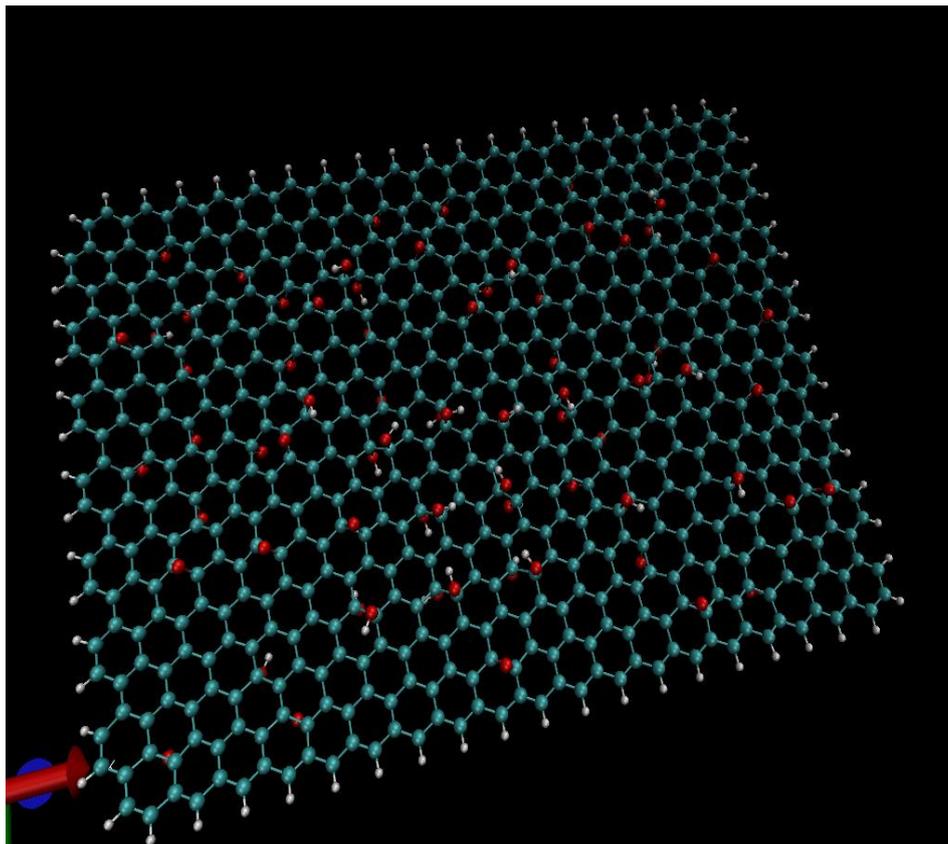
As Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam os modelos das estruturas investigadas para simulação da dinâmica molecular. A Figura 5.2 foi elaborada pelo autor, tendo por base dados experimentais. Seu estudo em simulações será realizado posteriormente. A pesquisa aqui reportada consiste em parte da pesquisa ampla que esta em desenvolvimento, pelo autor, no Laboratório de Química Fundamental (LQF).

Figura 5.1 - Modelo de folha de grafeno.



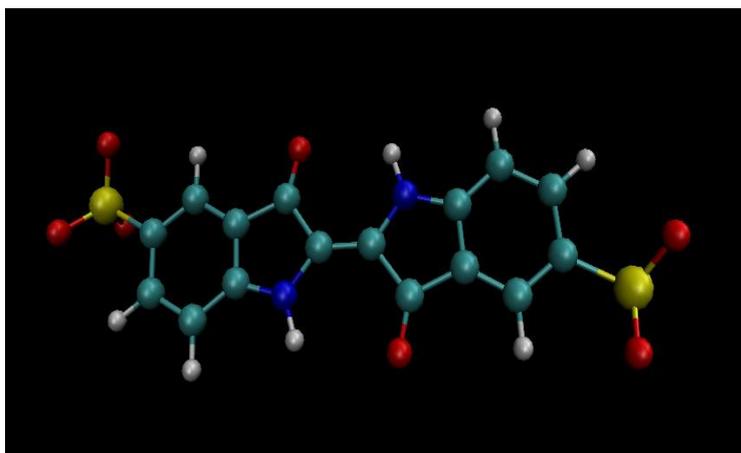
Fonte: do autor (2019).

Figura 5.2 - Modelo de folha de óxido de grafeno



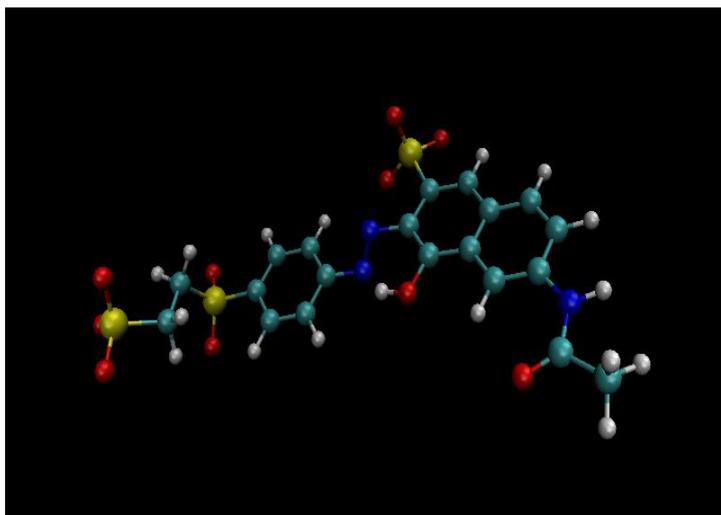
Fonte: do autor (2019).

Figura 5.3 - Modelo de corante índigo carmina.



Fonte: do autor (2019).

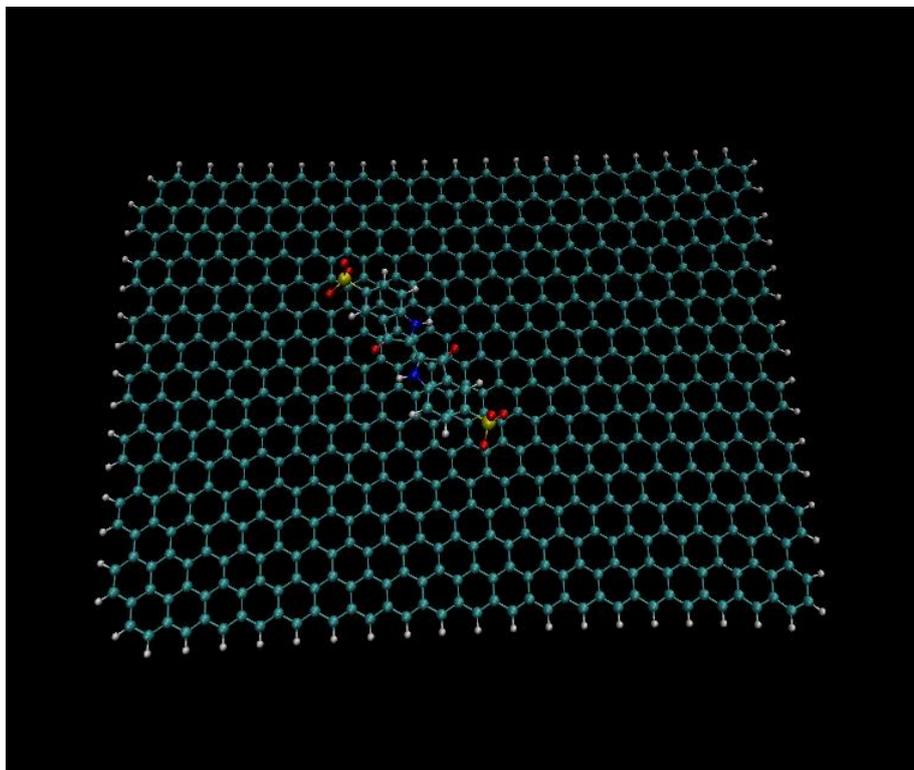
Figura 5.4 - Modelo de corante reativo laranja 16



Fonte: do autor (2019).

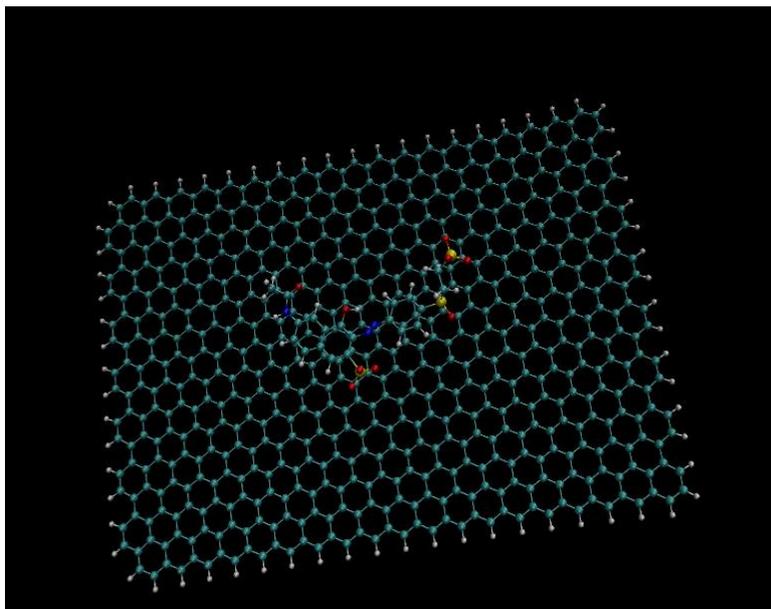
As figuras 5.5 e 5.6 apresentam folhas de grafeno com os corantes.

Figura 5.5 - Folha de grafeno com o corante índigo carmina.



Fonte: do autor (2019).

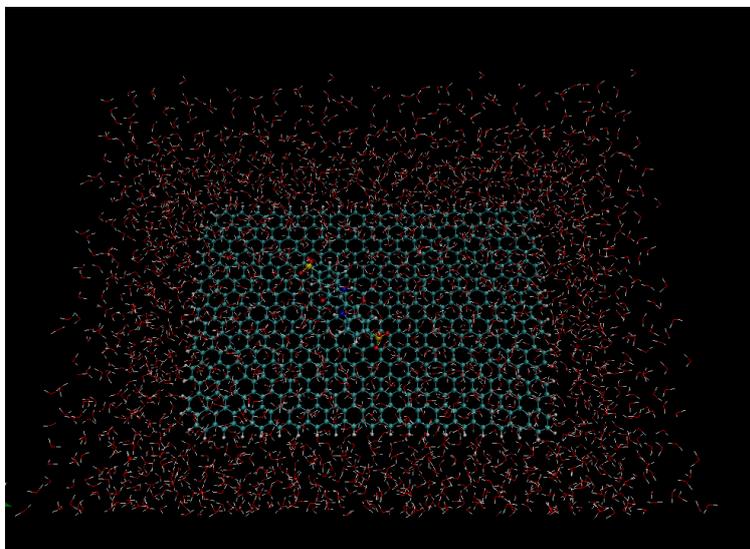
Figura 5.6 - Folha de grafeno com o corante reativo laranja 16.



Fonte: do autor (2019).

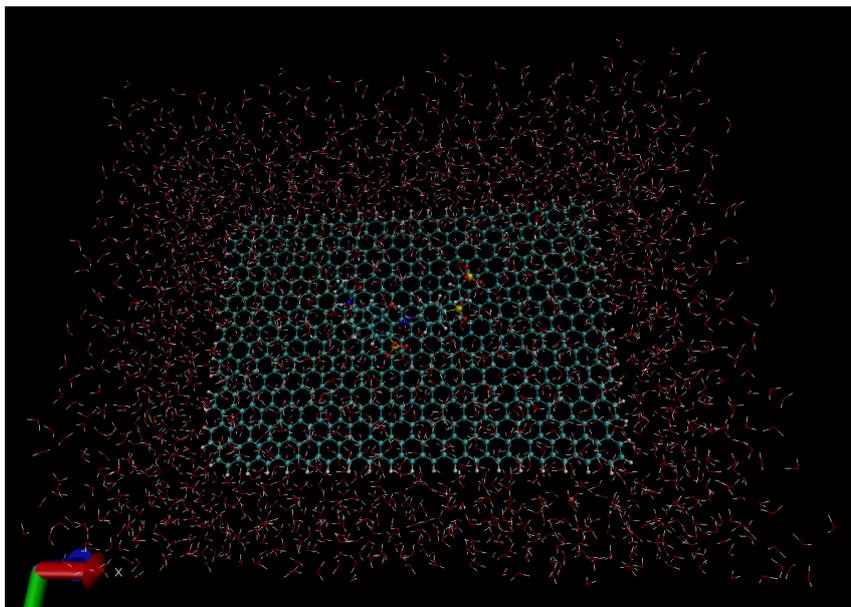
Para um estudo considerando modelos mais realísticos, foi utilizada a solvatação explícita das associações a serem investigadas. Exemplos são apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8. Observa-se a partir das mesmas que os modelos se apresentam adequados para realização das simulações o corante encontra-se no meio da superfície da folha de grafeno.

Figura 5.7 - Representação do sistema contendo o corante índigo carmina adsorvido em grafeno em uma caixa de água do tipo TIP3P.



Fonte: do autor (2019).

Figura 5.8 - Representação do sistema contendo o corante reativo laranja 16 adsorvido em grafeno em uma caixa de água do tipo TIP3P.



Fonte: do autor (2019).

A Tabela 5.1 apresenta a composição dos sistemas analisados ao longo da execução deste trabalho. As simulações contendo solvente explícito serão abordadas em trabalhos futuros devido a grande quantidade de entes que estes sistemas apresentam o que implica em uma grande demanda computacional.

Tabela 5.1 - Composição dos sistemas em estudo *.

Sistema	Número de átomos do modelo de grafeno estudado	Número de moléculas de água	Número de átomos presentes nos corantes
Grafeno...índigo	708	2714	36
Grafeno...reativo	708	2600	53

*As estruturas com solvente explícito encontram-se em investigação. A pesquisa relacionada a esse estudo será efetuada posteriormente.

5.1 Análise dos arquivos de saída

As partes relevantes dos arquivos de saída (output) de todas as espécies envolvidas foram analisadas a Figura 5.9 apresenta um dos outputs obtidos. Os valores considerados

nas análises são os descritos por E_{Ptot} (Energia Potencial Total) e E_{tot} (Energia Total – soma de energia potencial e energia cinética).

Figura 5.9 - Dados dos arquivos de saída para a interação índigo carmina e grafeno no vácuo.

AVERAGES OVER 100000 STEPS							
NSTEP =	100000	TIME(PS) =	100.000	TEMP(K) =	299.08	PRESS =	0.0
Etot =	2044.8100	EKtot =	663.2726	E _{Ptot} =	1381.5374		
BOND =	333.3447	ANGLE =	219.0070	DIHED =	235.0165		
1-4 NB =	914.6301	1-4 EEL =	135.7245	VDWAALS =	-316.2342		
EELEC =	-139.9511	EHBOND =	0.0000	RESTRAINT =	0.0000		

RMS FLUCTUATIONS							
NSTEP =	100000	TIME(PS) =	100.000	TEMP(K) =	13.15	PRESS =	0.0
Etot =	50.3062	EKtot =	29.1659	E _{Ptot} =	29.1046		
BOND =	17.2702	ANGLE =	10.7088	DIHED =	13.9460		
1-4 NB =	8.3418	1-4 EEL =	1.3615	VDWAALS =	4.1741		
EELEC =	8.0112	EHBOND =	0.0000	RESTRAINT =	0.0000		

Fonte: do autor (2019).

A partir destes resultados, foram obtidas tabelas com as diferenças das energias entre os sistemas, resultado denominado energia de interação. As Tabelas 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam os valores de E_{Ptot}, E_{tot} e STD (flutuação do sistema – desvio padrão) para as dinâmicas realizadas no vácuo e em solvente implícito.

A realização da minimização de energia antes de se realizar a DM, além de levar a estrutura em estudo a um mínimo de energia, foi utilizada para remover qualquer mal contato que possa haver devido à realização da solvatação (RAMOS, 2012).

A adsorção dos corantes utilizados em óxido de grafeno não foi possível devido a problemas enfrentados na construção dos arquivos de entrada necessários para realização da dinâmica molecular, que serão estudados e corrigidos em trabalhos futuros.

Tabela 5.2 - Valores obtidos para simulação no vácuo entre índigo carmina e grafeno.

Espécies	EPtot (Kcal/mol)	Etot (Kcal/mol)	STD
Grafeno...índigo	1382	2045	± 29
Índigo	64	96	± 7
Grafeno	1369	1999	± 29
Energia de interação	-51 kcal/mol	-50 kcal/mol	

Analisando a Tabela 5.2 observa-se que os valores de energia de interação são negativos, sendo a energia potencial total -51 kcal/mol e a energia total do sistema em estudo -50 kcal/mol que indicam que a ocorrência de adsorção é um processo favorável. No entanto os valores de desvio (STD) são altos para os sistemas com maior quantidade de átomos, isto pode ser em decorrência destes sistemas apresentarem uma alta flexibilidade ou o tempo de simulação utilizado ter sido curto para essas simulações.

Tabela 5.3 - Valores obtidos para simulação no vácuo entre reativo laranja 16 e grafeno.

Espécies	EPtot (Kcal/mol)	Etot (Kcal/mol)	STD
Grafeno...reativo	1225	1907	± 33
reativo	- 105	- 58	± 13
Grafeno	1369	1999	± 29
Energia de interação	-39 kcal/mol	-34 kcal/mol	

A partir da Tabela 5.3 observa-se que os valores de energia de interação são negativos, sendo a energia potencial total -39 kcal/mol e a energia total do sistema em estudo -34 kcal/mol que indicam que a ocorrência de adsorção é um processo favorável. No entanto os valores de desvio são altos, isto pode ser em decorrência destes sistemas apresentarem uma alta flexibilidade ou o tempo de simulação utilizado ter sido curto para essas simulações.

As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam estudos realizados em sistema no vácuo sendo considerados apenas para fins de comparação, pois ele não representa com precisão os

sistemas simulados neste trabalho. Optou-se pela utilização da simulação com solvente implícito devido a grande demanda computacional que simulações com solvente explícito necessitam.

Tabela 5.4 - Valores obtidos para simulação em solvente implícito entre índigo carmina e grafeno.

Espécies	EPtot (Kcal/mol)	Etot (Kcal/mol)	STD
Grafeno...índigo	1256	1919	± 29
Índigo	-29	2	± 4
Grafeno	1310	1940	± 29
Energia de interação	-26 kcal/mol	-23 kcal/mol	

Analisando a Tabela 5.4 observa-se que os valores de energia de interação são negativos, sendo a energia potencial total -26 kcal/mol e a energia total do sistema em estudo -23 kcal/mol que indicam que a ocorrência de adsorção é um processo favorável. No entanto os valores de desvio são altos para os sistemas com maior quantidade de átomos, isto pode ser em decorrência destes sistemas apresentarem uma alta flexibilidade ou o tempo de simulação utilizado ter sido curto para essas simulações.

Tabela 5.5 - Valores obtidos para simulação em solvente implícito entre reativo laranja 16 e grafeno.

Espécies	EPtot (Kcal/mol)	Etot (Kcal/mol)	STD
Grafeno...reativo	1093	1774	± 31
Reativo	-186	-139	± 5
Grafeno	1310	1940	± 29
Energia de interação	-31 kcal/mol	-27 kcal/mol	

Analisando a Tabela 5.5 observa-se que os valores de energia de interação são negativos, sendo a energia potencial total -31 kcal/mol e a energia total do sistema em estudo -27 kcal/mol que indicam que a ocorrência de adsorção é um processo favorável. No

entanto os valores de desvio são altos para os sistemas com maior quantidade de átomos, isto pode ser em decorrência destes sistemas apresentarem uma alta flexibilidade ou o tempo de simulação utilizado ter sido curto para essas simulações.

Os valores de energia de interação dispostos nas Tabelas 5.4 e 5.5 indicam que a ocorrência de adsorção tanto do índigo carmina quanto do reativo laranja 16 em folha de grafeno em solvente implícito são processos favoráveis. Tendo em vista a mecânica quântica, a adsorção favorável pode ser entendida pela ocorrência de interação do tipo empilhamento π (ou π - π), fenômeno físico, que ocorre pela polarização das nuvens eletrônicas, em sistemas cíclicos que possuem elétrons π . O empilhamento π ocorre entre as nuvens π polarizáveis paralelas uma em relação à outra (TIAGO, 2011). Espera-se que o campo de forças empregado contemple as interações intermoleculares dos sistemas investigados de forma adequada. O formalismo da DM não contém explicitamente informações quanto-mecânicas. No entanto, os parâmetros empregados contemplam dados experimentais e usualmente dados oriundos de cálculos quânticos. Inclusive as cargas atômicas empregadas no estudo foram obtidas por mecânica quântica.

5.2 Gráficos

Com o auxílio da ferramenta xmgrace do programa Amber, foram obtidos os seguintes gráficos a partir dos dados presentes nos arquivos output para os sistemas de corantes adsorvidos em grafeno.

5.2.1 E_{Ptot} vs. Tempo

Gráfico 5.1 - Representação da variação de energia com o tempo para o sistema do corante índigo carmina adsorvido em grafeno. Em preto representação para sistema no vácuo e em vermelho representação para solvente implícito.

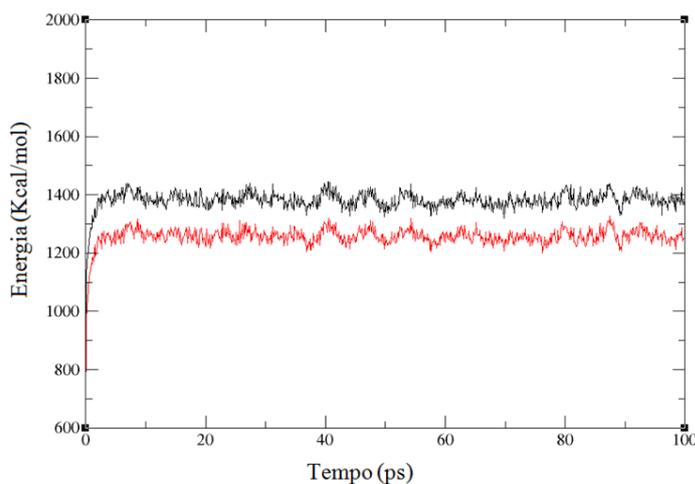
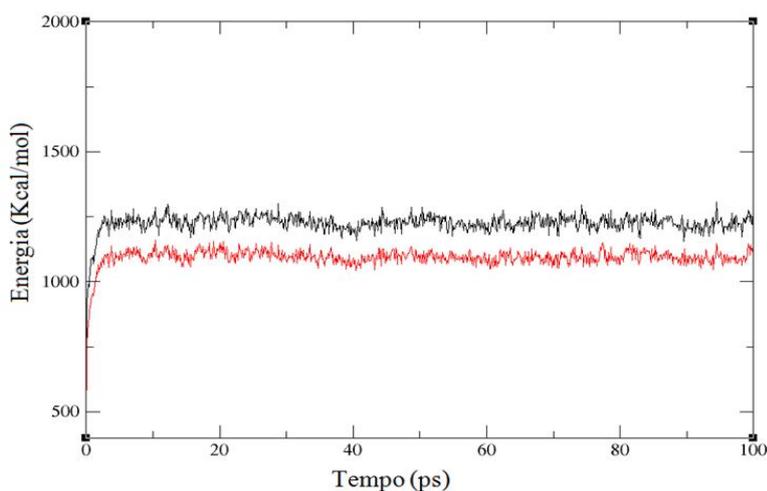


Gráfico 5.2 - Representação da variação de energia com o tempo para o sistema do corante reativo laranja 16 adsorvido em grafeno. Em preto representação para sistema no vácuo e em vermelho representação para solvente implícito.



Os gráficos de energia vs. tempo apresentados demonstram que o sistema não apresentou variações muito acentuadas de energia durante o período analisado.

A análise dos valores obtidos de energia de interação sugere que a adsorção entre os corantes e grafeno é favorável. No entanto, novos estudos encontram-se em desenvolvimento. Para concluir qual corante de forma mais favorável é adsorvido no

modelo de grafeno, seria interessante considerar o solvente explícito como informação adicional e considerar uma etapa de produção maior (maiores tempos de simulação). Tendo em vista aplicações práticas, a análise da adsorção dos corantes índigo carmina e reativo laranja 16 em óxido de grafeno se faz importante, pelo fato de se poder realizar a obtenção de óxido de grafeno em grandes quantidades pelo método de Hummers.

6. CONCLUSÃO

A utilização de simulações computacionais permite que ocorra o estudo e entendimento do comportamento da matéria em uma escala na qual não pode ser naturalmente observada. Assim, a compreensão e observação de um sistema pode ser realizada da forma mais próxima possível da realidade. Os softwares utilizados na execução deste trabalho se mostraram de extrema importância para os estudos de adsorção entre os compostos utilizados.

A presença de anéis aromáticos tanto na estrutura do adsorvente como nas estruturas dos corantes provavelmente contribuiu para a estabilidade dos sistemas investigados (considerando uma análise estrutural dos mesmos). Os dados sugerem que as interações estudadas são favoráveis, no escopo dos métodos adotados. Não foi realizada simulação com o modelo de óxido de grafeno, em função da complexidade na execução da DM para esse sistema. É importante ressaltar que a estrutura tridimensional elaborada para o óxido de grafeno, ao longo da execução da presente pesquisa, será empregada em futuras investigações.

Os estudos envolvendo os sistemas apresentados constituem parte dos dados que serão empregados na elaboração de contribuição científica (publicação). Para a publicação, serão necessárias novas simulações contemplando o modelo de grafeno oxidado e solvente explícito.

7. REFERÊNCIAS

- ALI, H. Biodegradation of Synthetic Dyes - A Review. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 213, n. 1-4, p. 251-273, 2010.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A Química do Processamento Têxtil. *Química Nova*, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- ALMEIDA, C. A.; COSTA, W. F.; NOZAKI, J.; OLIVEIRA, C. C. Spectrophotometric determination of Blue Procion HEGN in effluents of and Technology, v.37, p.41-127, 2007.
- AMMAR, S.; ABDELHEDI, R.; FLOX, C; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical Degradation of the Dye Indigo Carmine at Boron-doped Diamond Anode for Wastewaters Remediation. v.4, p.229-233, 2006.
- ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N.S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *J. Coll. Interf. Sci.* v.288, p.371-376, 2005.
- BARCELLOS, I. O.; SOUZA, A. C.; SELKE, A. E. Incorporação de lodo Industrial em Compósitos de Resina Poliéster. *Polímeros*, vol.19, n.2, São Carlos, abr/jun 2009.
- BELLIS, M. The History of Textile Production: Making Fabric, 2017. Disponível em <<https://www.thoughtco.com/history-of-textile-production-1991659>> Acessado em: 20 de fevereiro de 2019.
- BELTRAME, L. T. C.; NETO, A. A. D.; DANTAS, T. N. C.; Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento. 2000. 179 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2000.
- BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. Modeling of Graphite Oxide. *Journal of 1366 American Chemical Society*, v. 130, p.10697–10701, 2008.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais, São Paulo, CETESB, 1993.
- BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 149, p. 249–259, 1859.
- CARVALHO, T. E. M. Adsorção de Corantes Aniônicos de solução aquosa em Cinza Leve de Carvão e Zeólota de Cinza Leve de Carvão. Dissertação (mestrado) - Ipen - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2010.
- CERQUEIRA, A. A. Aplicação da Técnica de Eletrofloculação no Tratamento de Efluentes Têxteis. 2006. 114 Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2006.

DELAMARE, F.; GUINEAU, B. Colour: Making and using dyes and pigments. Thames and Hudson, 2000.

DUARTE, M. A. Grafita Natural. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2014.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013.

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

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

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L; Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil. Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação. ABQCT- Associação Brasileira de Químicos e Coloristas Têxteis, v. 7, n.1, p.30 - 36, jan/mar de 2002.

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

KIM, H.; KANG, S. O.; PARK, S.; PARK, H. S. Adsorption isotherms and kinetics of cationic and anionic dyes on three-dimensional reduced graphene oxide macrostructure. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 1191-1196, 2015.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. M.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Quím. Nova*, v.25, n.1, p. 78-82, 2002.

LORGA, G. A.; ROSSI, M. V. Síntese, Caracterização e Avaliação da Capacidade de Adsorção de Compósitos a Base de Sílica com Óxido de Grafeno, 2017.

LUZ, A. D. Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos btx multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

MARASCHIN, T. G. Preparação de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido e Dispersão em Matriz Polimérica Biodegradável. Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2016.

MORADI, O.; GUPTA, V. K.; AGARWAL, S.; TYAGI, I.; ASIF, M.; MAKHLOUF, A. S. H; SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, R. Characteristics and electrical conductivity of graphene and graphene oxide for adsorption of cationic dyes from liquids: Kinetic and thermodynamic study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 28, p. 294-301, 2015.

MORAN, C.; HALL, M. E.; HOWELL, R. Effects of Sewage Treatment on Textile Effluent. *Journal of the Society of Dyes and Colourists*, v. 113, p. 272-274, out de 1997.

NASCIMENTO, G. N. L. Simulação, por Dinâmica Molecular, das Interações Água-Etanol-NaCl com Fosfolipídeos de Membrana. Dissertação (doutorado) - Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

NEGRETI, M. A. P. Obtenção e Caracterização de Compósitos Poliméricos com Óxido de Grafeno Reduzido. Dissertação (mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2016.

OLIVEIRA, G. S. Análise da Interação Molecular Proteína-Herbicida Através de Simulação Computacional: Aplicação no Desenvolvimento de Nanobiossensores. Dissertação (doutorado) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2013.

RAMOS, R. M. C. Determinação Computacional dos Efeitos da Mutagênese em Interfaces Proteína-DNA. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto, 2012.

RICHTER, Carlos A.; AZEVEDO NETTO, José M. de. Tratamento de água: tecnologia atualizada. 1. ed. São Paulo, SP: E. Blücher, 1991. 332 p.

ROBENS, E., ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. Adsorption by powders and porous solids. Academic Press, London, UK, 1999.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Desorption Processes. New York. John Wiley Sons. 1984.

SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E., PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L. Treatment of a Wastewater Resulting from Dyes Manufacturing with Ozone and Chemical Coagulation. Water Research, v. 32, n. 9, p.2721-2727, 1998.

SAMARTINI, M. M. P. Aplicação de grafeno e nanocompósitos de grafeno na remoção de compostos orgânicos aromáticos de matriz aquosa: uma revisão, 2017. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 2017

SANTOSH, S.; BHANUREKA, M. Graphene based piezo resistive sensor fabrication and its characterization. Second International Conference on Recent Advances in Science & Engineering. 2015.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. European Journal of Inorganic Chemistry, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898.

TALARPOSHTI, A. W.; DONNELLY, T.; ANDERSON, G. K.; Colour Removal From a Simulated Dye Wastewater Using a Twophase Anaerobic Packed Bed Reactor. Water Research, v. 35, p. 425-432, 2001.

TIAGO, F. S. Estudo Químico-Quântico do Empilhamento π entre uma Quinazolina Livre e o Complexo cis-[Ru(bpy)₂(qui)NO(PF₆)₃] e sua Influência sobre a Fotoquímica e Fotofísica desse Composto. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG. 2011.

TOLEDO, R. A. S. Tecnologia da Reciclagem. Química Têxtil, p. 8-14, mar de 2004.

WOLFF, D. B. Estudo da Tratabilidade de um Efluente Têxtil por Biomassa Fixa Através de um Reator de Leito Fluidizado Trifásico Aeróbio. 1997. 101 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 1997.

XU, J.; LV, H.; YANG, S. T.; LUO, J; Preparation of graphene adsorbents and their applications in water purification. *Reviews in Inorganic Chemistry*, v. 33, n. 2-3, p. 139-160, 2013.

YOUSSEF, A. M., EL-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. “Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 235, p. 153. 2004.

ZILLE, A. Lactase reactions for textile applications. Tese (Doutorado) - Engenharia Têxtil). Universidade do Minho. Portugal: 2005.