



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**MICHEL LOPES FRANCO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO  
FUNCIONALIZADO COM BPEI PARA REMOÇÃO DE COBRE EM MEIO  
AQUOSO**

**FORTALEZA**

**2022**

MICHEL LOPES FRANCO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO  
COM BPEI PARA REMOÇÃO DE COBRE EM MEIO AQUOSO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação em Química Industrial.

Orientador pedagógico: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine

Orientador profissional: Prof<sup>a</sup>. Dra. Janaina Sobreira Rocha

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

F896s Franco, Michel Lopes.  
Síntese e caracterização de óxido de grafeno funcionalizado com BPEI para remoção de cobre em meio aquoso / Michel Lopes Franco. – 2022.  
36 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.  
Coorientação: Profa. Dra. Janaina Sobreira Rocha.

1. Óxido de Grafeno. 2. Hummers. 3. Polietilenoimina. 4. Adsorção. 5. Cobre. I. Título.

CDD 540

---

MICHEL LOPES FRANCO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO  
COM BPEI PARA REMOÇÃO DE COBRE EM MEIO AQUOSO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação em Química Industrial.

Aprovada em: \_\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine (Orientador Pedagógico)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

\_\_\_\_\_  
Profª. Dra. Janaina Sobreira Rocha (Orientadora Profissional)  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

\_\_\_\_\_  
Ma. Conceição Regina Fernandes Alves  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais e à minha eterna amiga Fabiola.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha família, em especial minha mãe Claudia e meu pai Franco. Devo essa realização a vocês pois sem seus esforços para sempre me fornece a melhor educação, sua dedicação e amor nada disso seria possível.

Dedico esse segundo parágrafo a alguém que já se foi, mas que nunca sairá de minha mente e coração. Fabi, você não está aqui para acompanhar essa realização que é tão minha quanto sua, pois sem o seu apoio e encorajamento não teria chegado aqui. Sua partida repentina me causa angustia até hoje, mas prometo continuar correndo atrás de meus sonhos que agora serão meus e seus.

Aos meus amigos do ensino médio, vulgo “*The best*”, que me dão apoio desde de a época do vestibular, sempre prontos a ajudar com qualquer problema que surgisse no caminho.

Aos meus amigos de graduação: Nicholas, Clarinha, Giovanna, Lauren, Leonardo, Sabrina, Daniel, Lara, Luan, Iago, Yan. Ao longo dessa caminhada vocês foram fundamentais, teria sido impossível chegar até sem a ajuda de vocês nos momentos difíceis, as conversas na cantina e os jogos de baralho.

A todos meus companheiros do GQMat – Grupo de química de materiais avançados, ao longo de cada dia tive o prazer de aprender um pouco com cada um de vocês, principalmente com você Anderson, que me ensino desde o básico, sempre com muita paciência e dedicação, sem isso não teria me tornando o químico que sou hoje.

Ao meu orientador Pierre Basílio, que me acolheu em seu grupo de pesquisa desde o início da minha graduação e sempre me encorajou a fazer o melhor e confiar mais em mim mesmo, estando sempre disposto a ajudar quando fosse necessário.

À Conceição, que considero como minha orientadora 0.1, foi minha monitora de geral 1 e se tornou uma grande amiga, me ajudando desde o início sempre com bons conselhos sobre como sobreviver a graduação ou ainda com histórias engraçadas do passado para me ajudar quando a energia já não estava tão alta.

À Janaina, minha co-orientadora que nesses últimos meses foi de extrema importância pra a realização desse trabalho e encerramento de ciclo.

Por fim agradeço a UFC por todo o curso, ao NUTEC pela a oportunidade e suporte durante todo o estagio e ainda ao CNPq pelo custeamento da minha bolsa de iniciação científica.

“O coração é o que move as pessoas.  
Então, seu coração poderá ter a força que você quiser”

**Kimetsu no Yaiba**

## RESUMO

O consumo de água tem aumentado de forma considerável, devido ao aumento populacional e à demanda industrial. Esse consumo traz preocupação uma vez que apenas 3% da água de todo o mundo é doce e apropriada para o consumo. Um dos grandes responsáveis por esse consumo são as indústrias que, por muitas vezes, geram efluentes contaminados com metais tóxicos que precisam de tratamento para que assim a água utilizada possa ser reutilizada, tratada ou ainda descartada de forma correta. Estudos apontam que um dos melhores métodos para essa descontaminação é a utilização do método de adsorção para isso, a escolha de um bom adsorvente é fundamental. O óxido de grafeno (GO) aparece como um material promissor na aplicação de remoção de cátions tóxicos sendo possível realizar modificações em sua superfície melhorando suas propriedades de adsorção. Assim, o GO foi sintetizado utilizando o método de Hummers modificado seguido da funcionalização superficial utilizando o polímero polietilenoimina (BPEI). Análises de Espectroscopia Vibracional de Transmitância na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman e Difractometria de Raios-X (DRX) demonstraram que a síntese e a funcionalização foram bem sucedidas, sendo possível a fabricação de filtros para avaliar a capacidade de adsorção do material frente a uma solução de cloreto de cobre 3 g/L. O filtrado foi analisado utilizando Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) revelando a capacidade adsorptiva dos filtros compostos por GO e GO@BPEI contudo, torna-se necessários novos testes a fim de melhorar a funcionalidade dos produtos gerados.

**PALAVRAS CHAVE:** Óxido de Grafeno. Hummers. Polietilenoimina. Adsorção. Cobre.

## ABSTRACT

Water consumption has increased considerably all over the world, due to population growth and industrial demand. This consumption is of concern since only 3% of the world's water is fresh and suitable for consumption. One of the major consumers of water are industries that often generate effluents contaminated with toxic metals that need treatment so that the water used can be reused, treated or even disposed of correctly. Studies indicate that one of the best methods for this decontamination is to use the adsorption method for this, choosing a good adsorbent is essential. Graphene oxide (GO) appears as a promising material in the application of removal of toxic cations, being possible to perform modifications on its surface, improving its adsorption properties. Thus, GO was synthesized using the modified Hummers method followed by surface functionalization using polyethyleneimine polymer (BPEI). The techniques of Vibrational Transmittance Spectroscopy in the Infrared Region by Fourier Transform (FTIR), Raman Spectroscopy and X-Ray Diffractometry (XRD) demonstrated that the synthesis and functionalization were successful, making it possible to manufacture filters to evaluate the adsorption capacity of the material against a 3g/L copper chloride solution. The filtrate was analyzed using Spectroscopy in the Ultraviolet-Visible Region (UV-Vis) revealing the adsorptive capacity of the filters composed of GO and GO@BPEI, however, new tests are necessary in order to improve the functionality of the generated products.

**KEYWORDS:** Graphene oxide. Hummer. Polyethyleneimine. Adsorption. Copper

## LISTA DE INLUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação esquemática do grafeno .....	16
Figura 2. Representação ilustrativa do óxido de grafeno (GO) .....	17
Figura 3. Estrutura da BPEI .....	18
Figura 4. Representação da estrutura química GO@BPEI .....	19
Figura 5. Antes de depois da dispersão do material nos filtros .....	22
Figura 6. Espectro Raman para amostra de grafite comercial .....	25
Figura 7. Espectro Raman para a amostra de GO .....	26
Figura 8. Espectro Raman para a amostra GO@BPEI .....	27
Figura 9. FTIR das amostras de GO e GO@BPEI .....	28
Figura 10. Difratoograma do grafite comercial .....	30
Figura 11. Difratoograma da amostra de GO .....	30
Figura 12. Difratoograma da amostra de GO@BPEI .....	31
Figura 13. Curva de calibração .....	32

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tabela de valores máximos permitidos para metais tóxicos em efluentes industriais .....	15
Tabela 2. Tentativas das atribuições das bandas .....	29
Tabela 3. Resultados dos testes de adsorção para o filtro de GO .....	32
Tabela 4. Resultados dos testes de adsorção para o filtro de GO@BPEI .....	33

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPEI	Polietilenoimina
DRX	Difração de raios-X
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
GO@BPEI	Óxido de grafeno funcionalizado com polietilenoimina
Raman	Espectroscopia Raman
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

## LISTA DE SIMBOLOS

Ácido clorídrico	HCl
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cadmio	Cd <sup>2+</sup>
Chumbo	Pb <sup>2+</sup>
Cloreto de Cobre dihidratado	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
Cobre	Cu <sup>2+</sup>
Cromo	Cr <sup>6+</sup>
Mercúrio	Hg <sup>2+</sup>
Níquel	Ni <sup>2+</sup>
Permanganato de Potássio	KMnO <sub>4</sub>
Peróxido de Hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Zinco	Zn <sup>2+</sup>

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Objetivos gerais .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>20</b>
<b>3 MATERIAS E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Reagentes .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Preparação de óxido de grafeno (GO) .....</b>	<b>21</b>
<b>3.3 Funcionalização do GO .....</b>	<b>21</b>
<b>3.4 Preparação dos filtros .....</b>	<b>22</b>
<b>3.5 Experimento de adsorção .....</b>	<b>22</b>
<b>3.6 Caracterizações .....</b>	<b>23</b>
<b>3.6.1 Espectroscopia no Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>23</b>
<b>3.6.2 Espectro Raman .....</b>	<b>23</b>
<b>3.6.3 Difratomia de raio-X (DRX) .....</b>	<b>23</b>
<b>3.6.4 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) .....</b>	<b>24</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCURÇÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1 Espectro Raman .....</b>	<b>25</b>
<b>4.2 Espectroscopia no Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>28</b>
<b>4.3 Difratomia de raio-X (DRX) .....</b>	<b>30</b>
<b>4.4 Experimento de adsorção .....</b>	<b>32</b>
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>34</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>35</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural renovável e de extrema importância para a manutenção da vida, e para diversos setores da sociedade como agricultura, energético e o industrial [1]. É de conhecimento geral que boa parte do planeta Terra está coberto de água, contudo, apenas 3% desse total é água doce e essa percentagem se torna ainda menor levando em consideração que 70% está retida em geleiras e 29% em reservas hídricas subterrâneas, assim, resta apenas 1% disponível nos rios e lagos [2,3].

Somado a isso, existem outros problemas relacionados a água potável, como dificuldade em captação, distribuição e tratamento, além do que, a população mundial tem crescido de forma considerável e a demanda do setor industrial também, tornando indispensável a prática da reutilização, reciclagem e redução [4].

A contaminação da água pode ser classificada e em destaque temos a química, caracterizada pela presença de contaminantes que podem ser elementos ou compostos químicos [5], como exemplo, os corantes e os íons metálicos que são preocupantes uma vez que apresentam perigo à vida humana bem como prejuízos aos ecossistemas [6].

Como exemplo desses íons temos chumbo ( $Pb^{2+}$ ), níquel ( $Ni^{2+}$ ), cromo ( $Cr^{6+}$ ), cádmio ( $Cd^{2+}$ ), mercúrio ( $Hg^{2+}$ ), cobre ( $Cu^{2+}$ ) e zinco ( $Zn^{2+}$ ), a presença desses íons, mesmo em baixa concentração, em corpos d'água se torna um problema pois são bioacumulativos e causam problemas para a saúde pública já que possuem natureza carcinogênica e tóxica [7 e 8]. Matérias primas que contêm esses íons são utilizados por indústria de tintas, plástico e metalúrgicas e depois do seu uso acabam nos efluentes dessas fábricas, gerando assim a necessidade de tratamento desses resíduos [9].

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) regulamenta através da resolução número 357, de 17 de março de 2005 a quantidade máxima de íons metálicos que os efluentes industriais podem conter, de modo que os íons citados acima apresentam as seguintes concentrações máximas [10]:

Tabela 2. Tabela de valores máximos permitidos para metais tóxicos em efluentes industriais

Metais tóxicos	Valor máximo(mg/L)
Chumbo total	0,5
Níquel total	2,0
Cromo total	0,5
Cádmio total	0,2
Mercúrio total	0,01
Cobre dissolvido	1,0
Zinco total	5,0

Fonte: CONAMA

Deste modo, a utilização de diversas técnicas para a descontaminação dessas águas residuais vem sendo desenvolvidas, dentre elas temos:

**1 Precipitação química:** trata-se de um método muito comum, eficiente e económico, consiste em precipitar os metais tóxicos na forma de hidróxidos através da adição de alguma solução caustica, contudo, apresenta a desvantagem de formar um precipitado não reutilizável e que necessita de tratamento e descarte correto [11].

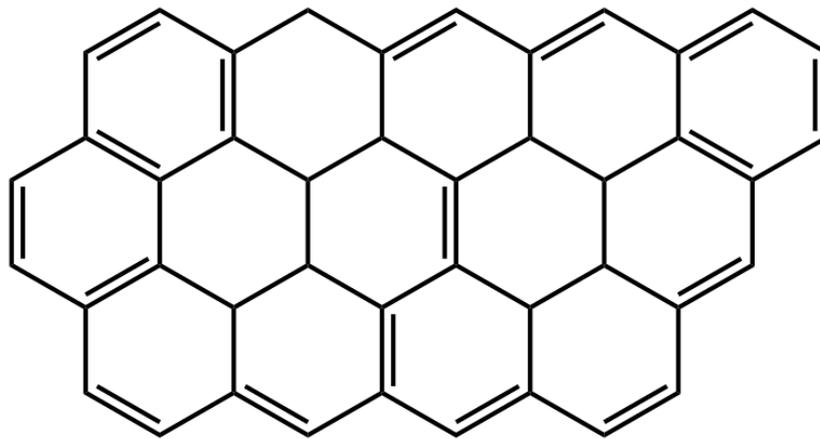
**2 Troca iônica:** esse método pode ser realizado utilizando uma coluna de leito empacotada, normalmente com alguma resina. Quando o efluente entra na coluna ocorre o processo de troca iônica, que consiste em uma inversão entre os íons do efluente com os íons da coluna. Quando a troca iônica é realizada utilizando coluna de leito apresenta algumas desvantagens, como, necessitar de uma grande quantidade de resina e uma baixa seletividade [12].

**3 Adsorção:** a adsorção trata-se um processo físico-químico que pode ser classificado como um fenômeno de superfície, no que, um adsorbato (espécie química que se deseja retirar do meio) fica retida na superfície de uma espécie sólida chamada de adsorvente

[13 e 14]. Esse processo se destaca dos outros pois apresenta as vantagens de ser mais eficiente e com baixo custo, contudo, pra garantir essas características é necessário escolher um adsorvente que apresente uma boa interação com o adsorbato .

Assim, vários materiais estão sendo explorados como potenciais adsorventes, como exemplo, o óxido de grafeno (GO). O GO é um material derivado do grafeno que por sua vez é um material alótropo do carbono, assim como o diamante, e trata-se de um material bidimensional, que tem a espessura de um átomo e é formado por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  disposto hexagonalmente, ou seja, é uma cadeia de carbonos ligados por simples e duplas ligações formando uma espécie de colmeia, como pode-se ver na figura 1 [15].

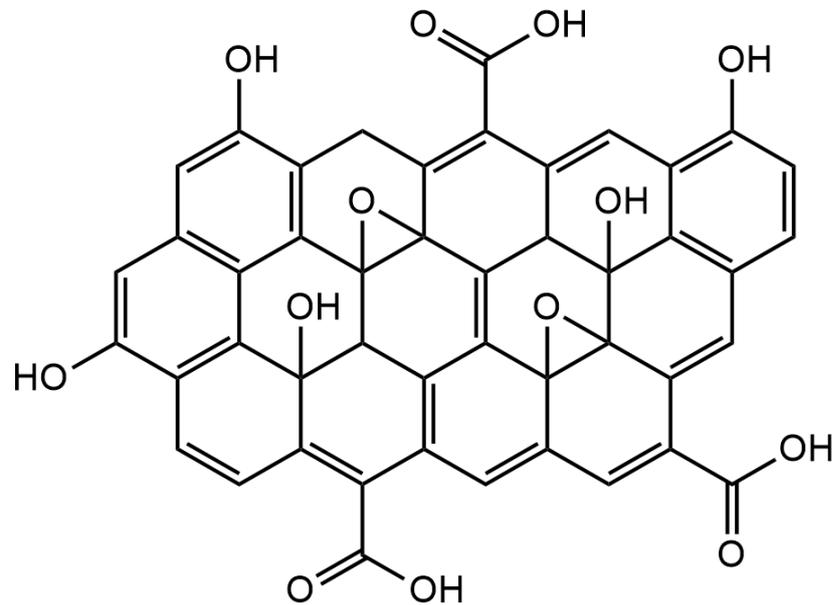
Figura 1.Representação esquemática do grafeno



Fonte: O autor (2022)

Já o GO também é um material que apresenta uma grande área superficial e uma estrutura semelhante ao do grafeno, contudo, tem o diferencial de conter grupos funcionais como epóxidos, carbonilas, carboxilas, hidroxilas e fenóis o que fornecem a ele características importantes como interação hidrofóbica de superfície, hidroflicidade e alta densidade de carga negativa[16], além disso, o GO pode ser facilmente sintetizado a partir de grafite, abundante em larga escala, usando métodos de oxidação química e esfoliação. A figura 2 pode-se ver a representação da estrutura do GO [17 e 18].

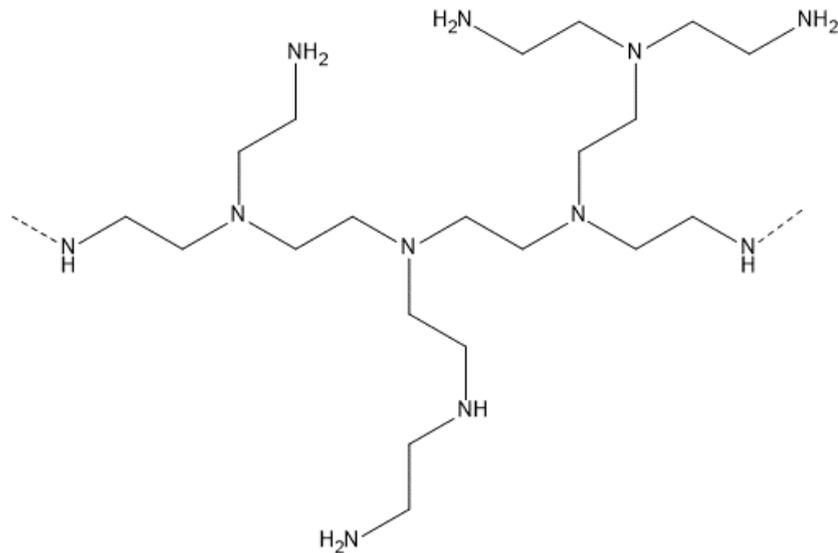
Figura 2. Representação ilustrativa do óxido de grafeno (GO)



Fonte: O autor (2022)

No entanto, o GO tende a se auto empilhar ou agregar de forma irreversível em razão de suas fortes interações interplanares, que reduzem sua área de superfície substancialmente e, assim, enfraquecem sua performance de aplicação no tratamento de águas residuais[19 e 20], contudo estudos mostram que o GO pode ainda ser facilmente funcionalizado, assim, novas características superficiais podem torna-lo mais seletivo, melhorar sua capacidade de regeneração, sua reciclabilidade e melhorar o desempenho de adsorção[16]. Um desses agentes de funcionalização é a polietilenoimina (BPEI), que contém uma grande quantidade de aminas [21].

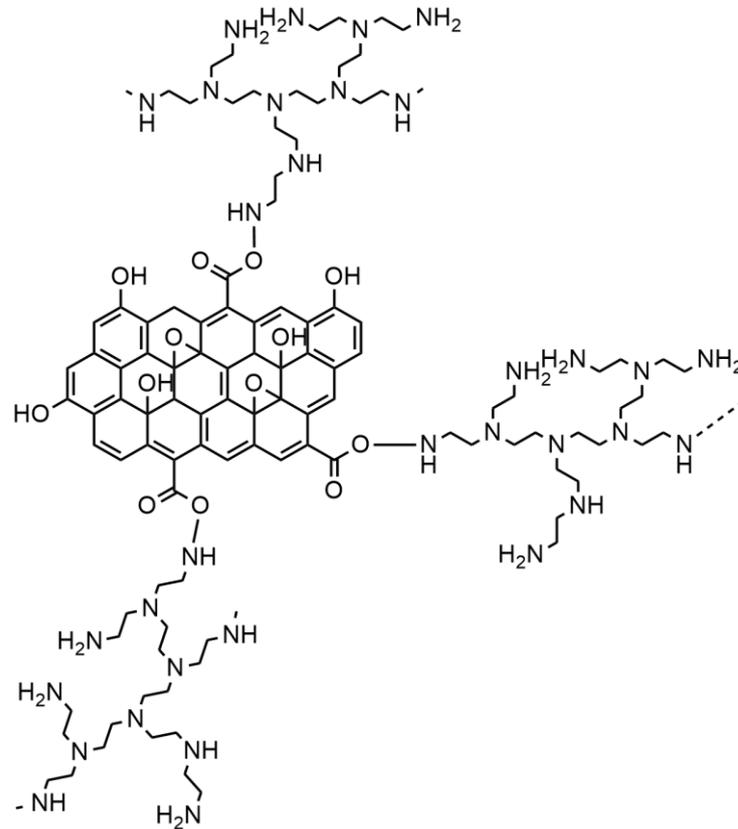
Figura 3. Estrutura da BPEI



Fonte: O autor (2022)

Os grupos aminas são as frações ativas para enriquecer íons metálicos e formar ligações íon-amina. A BPEI pode ser facilmente usada para funcionalizar outras substâncias químicas e, assim, garante sua própria aplicação como adsorvente em águas residuais. Como exemplos de aplicação tem-se nanopartículas magnéticas funcionalizadas com BPEI (MNPs@BPEI) para remoção de  $Pb^{2+}$ , de modo que, os experimentos de adsorção indicaram que MNPs@BPEI possuíam um bom desempenho de reutilização e excelente potencial de aplicação prática [22], BPEI/SiO<sub>2</sub> para adsorção de ânions cromato e esse material exibiu alta capacidade de remoção dos íons cromato [23] e preparação de adsorventes magnéticos porosos enxertados com PEI para remoção de íons de metais tóxicos [24]. Assim a BPEI funcionária bloqueando as ligações do GO ou as deixando completamente ligadas, aumentando assim a reutilização, eficiência, estabilidade e diminuindo a lixiviação do GO em meio aquoso [25].

Figura 4. Representação da estrutura química GO@BPEI



Fonte: O autor (2020)

Deste modo, este trabalho visa sintetizar o GO, a partir do carbono grafite, e funcionaliza-lo com a BPEI formando assim o composto GO@BPEI. Além disso, será realizado um estudo comparativo entre a capacidade de adsorção do GO e do GO@BPEI frente a uma solução de cobre.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Sintetizar e caracterizar Óxido de grafeno (GO) e Óxido de grafeno funcionalizado com BPEI (GO@BPEI) para realizar de testes de adsorção, bem com, estudo comparativo entre as duas amostras utilizando solução concentrada de cobre como modelo teste.

### **2.2 Objetivo específico**

- Sintetizar GO pelo método de Hummer modificado;
- Funcionalizar o GO obtido com a BPEI;
- Caracterizar as amostras obtidas;
- Preparar as membranas de GO e GO@BPEI;
- Avaliar a capacidade de adsorção das membranas utilizando uma solução de cloreto de cobre.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes

Para a produção dos filtros, foram utilizados pó de grafite com tamanho de partícula menor que 20  $\mu\text{m}$  e polietilenoimina (BPEI) ramificada com PM 25.000, ambos foram adquiridos na Sigma-Aldrich. O ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96%), o ácido clorídrico (HCl), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e o cloreto de cobre dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) foram adquiridos na Vetec e o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ , 99%) adquirido na ACS.

#### 3.2 Preparação do óxido de grafeno (GO)

Para a síntese do óxido de grafeno foi empregado o método de Hummer modificado, que consiste em oxidar o grafite utilizando um agente oxidante em meio ácido. Em um balão de fundo redondo foi colocado 1 g de grafite e 0,5 g de  $\text{NaNO}_3$  que foram dissolvidos em 23 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, essa solução ficou sobre agitação por 60 min em banho de gelo. Em seguida, foi adicionado 3 g do agente oxidante o  $\text{KMnO}_4$ , seguido de mais 60 min de agitação. Dando seguimento a síntese, o banho de gelo foi substituído por um banho de glicerina e a solução foi aquecida a 40  $^\circ\text{C}$ , em seguida, foi realizado duas adições de água destilada em intervalos de 30 min, sendo, uma primeira adição de 23 mL e uma segunda de 135 mL. Foi então adicionado 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que reagiu com o excesso de  $\text{KMnO}_4$  e a solução final ficou sob agitação e aquecimento por 24 h.

No dia seguinte a solução foi centrifugada e lavada com uma solução de HCl (37%) seguida de água destilada até obtenção de pH neutro, o precipitado restante foi então seco a 60 $^\circ\text{C}$  por 24 h. O material seco foi disperso em água destilada e levado para o banho ultrassônico, assim, o material é esfoliado e passa de óxido de grafite para óxido de grafeno. Depois da esfoliação o material é novamente centrifugado e seco.

#### 3.3 Funcionalização do GO

Depois de sintetizado, o GO foi funcionalizado com a BPEI, para isso, 1 g de GO foi dispersado em 100 mL de água destilada e levado para o banho ultrassônico por 1 h, em seguida o pH foi ajustado para 8 utilizando uma solução 1 M de NaOH. Foi produzido uma solução contendo 3 g de BPEI em 100 mL de água destilada, esta solução foi misturada com a suspensão de GO e levado novamente para o banho ultrassônico por mais 10 min.

A solução final foi então agitada magneticamente por mais 1 h seguido de um descanso de 24 h. No dia seguinte o material foi centrifugado, lavado e levado para secar a 60 °C por 24 h.

### 3.4 Preparação dos filtros

Para a preparação do filtro foi utilizado 0,15 g de GO que foram dispersas em 10 mL de água destilada e levado para o banho ultrassónico por 10 minutos, após completa dispersão a solução formada foi coletada com uma seringa e passada por um filtro micropore com poros de 0,45 µm, assim, o GO fica contido na superfície do filtro. Após esse procedimento o filtro foi colocado no dessecador a vácuo por 24 horas para secagem do GO, o mesmo procedimento foi realizado para a preparação do filtro GO@BPEI.

Figura 5. Antes de depois da dispersão do material nos filtros



Fonte: O autor (2022)

### 3.5 Experimento de adsorção

O primeiro passo para o experimento de adsorção foi a construção de uma curva de calibração, assim, foi utilizado uma solução de 5 g/L de cloreto de cobre dihidratado, essa solução foi analisada em um espectrofotômetro UV-vis, em seguida foi diluída de modo a obter novos pontos que permitiram correlacionar medidas de absorvância com concentração.

Em seguida foi realizado o teste de adsorção, de modo que, um volume de 40 mL de uma solução de cloreto de cobre com concentração inicial de 3 g/L foi passada pelo filtro, de tal forma que uma alíquota foi coletada e a volume restante foi passado novamente totalizando cinco ciclos de filtração, isso foi realizado para os dois filtros. O objetivo é avaliar a capacidade de adsorção de cada filtro e verificar a quantidade ideal de ciclos pra um melhor desempenho do material.

### **3.6 Caracterizações**

Para as caracterizações das duas amostras foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de transmitância na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a Espectroscopia Raman, difratometria de raios-X (DRX) e para as análises de adsorção foi utilizado a espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis).

#### **3.6.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de espectroscopia vibracional de transmitância na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um aparelho Shimadzu FTIR 8300, na Universidade Federal do Ceará, Central analítica do programa de PG em química, Brasil. Os materiais foram dispersos em pastilhas de KBr e analisados em uma faixa de varredura entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.6.2 Espectroscopia Raman**

As análises de Espectroscopia Raman foram realizadas num Homemade Setup constituído por um microscópio invertido Nikon Eclipse ti – U, a excitação espectral foi realizada utilizando um laser de 633 nm, (com potência efetiva de 15  $\mu\text{W}$ ). Focou-se o laser em uma lente objetiva de 60x e o sinal foi disperso por uma grade de 600  $\text{nm}^{-1}$ , na Universidade Federal do Ceara, Central Analítica.

#### **3.6.3 Difração de raios-X (DRX)**

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro D8 Advanced Bruker AXS usando a geometria de Bragg-Bretano, com um feixe incidente de radiação gerado por tubo de Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$ ). A fenda de abertura para o feixe incidente utilizada possui 0,6 mm e os padrões obtidos foram registrados em intervalo  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  utilizando o modo de varredura contínua com taxa de 2 graus por minuto.

Os tamanhos de partícula foram uniformizados por moagem com o auxílio de um almofariz e pistilo e o espalhamento no suporte foi feito cuidadosamente a fim de evitar possíveis interferentes durante a análise. As análises foram realizadas na Universidade Federal do Ceará, Central Analítica.

#### **3.6.4 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)**

Para todas as medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foi utilizado o equipamento de um espectrofotômetro AGILENT - Cary 60. Para as medidas, as amostras foram inseridas em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico. As medidas de absorção foram realizadas entre 200 a 900 nm. A preparação das amostras consistiu na diluição das mesmas no solvente. As medias foram realizadas no Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará - NUTEC.

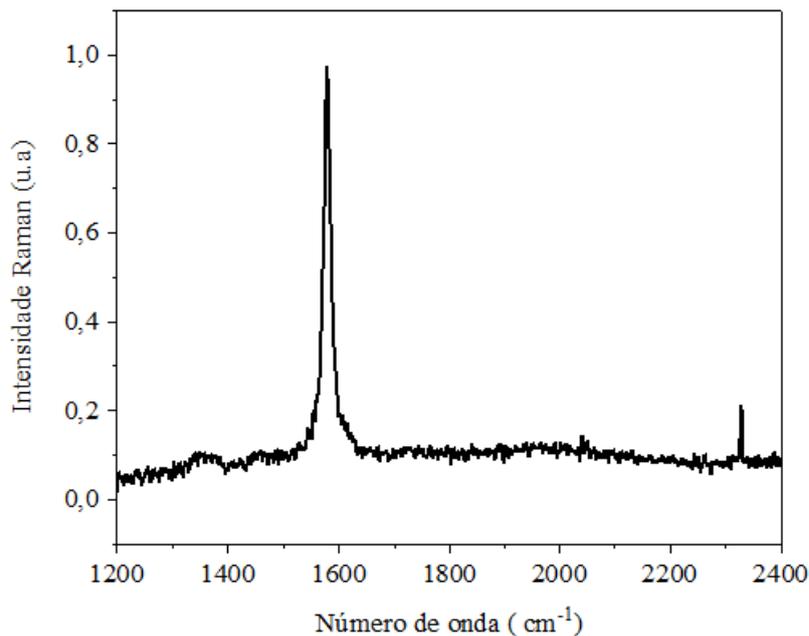
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Espectroscopia Raman

Uma das principais técnicas para determinar o sucesso da síntese do GO e a Espectroscopia Raman, isso porque o gráfico gerado nessa técnica tem a característica de apresentar formação de duas bandas características. A primeira delas é chamada banda de grafite ou banda “G”, ele se localiza em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$  e se forma a partir do alongamento das ligações no plano dos carbonos  $sp^2$ , essa banda se forma para muitas das estruturas amorfas do carbono, como o nanotubos de carbono e o próprio grafite [26].

Foi então realizado um primeiro Raman utilizando a amostra de grafite comercial, para demonstrar a existência da banda G e a acompanhar a mudança nos espectros à medida que as reações foram realizadas.

Figura 6. Espectro Raman para amostra de grafite comercial

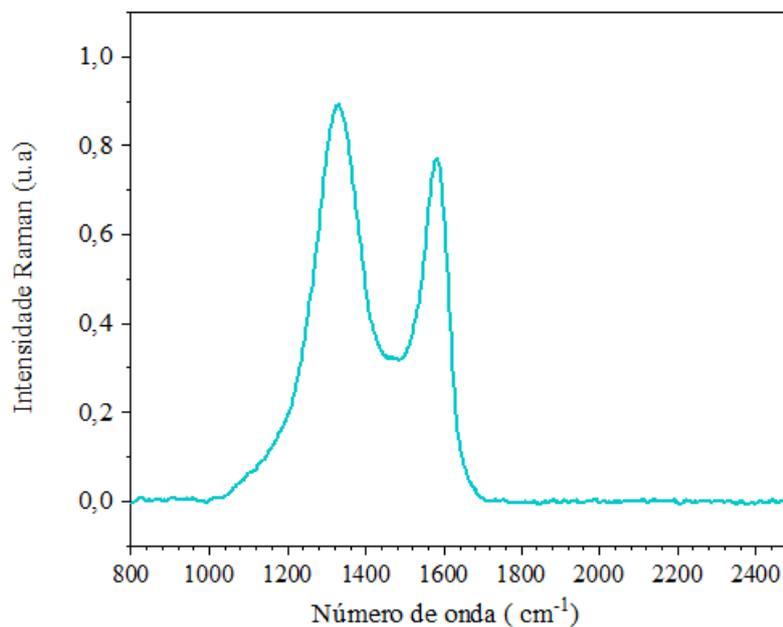


Fonte: O autor (2022)

Assim, foi possível observar a formação da banda G, que se formou em  $1578\text{ cm}^{-1}$ . A segunda banda característica é chamada de “D”, ela se forma na região de  $1350\text{ cm}^{-1}$  e está associado a desordem ou os defeitos na estrutura do GO, ou seja, essa banda se forma graças a presença de hero átomos e quebras da simetria da molécula. Pode-se então concluir que a banda D está associado a presença das estruturas oxidativas que se ligam a folha hexagonal característica do grafeno [27].

Essas duas bandas são relacionadas de modo que se calcula ID/IG (intensidade de D/intensidade de G), essa razão é usada para medir a quantidade de desordem em matérias grafiticos e ainda é importante para ser usado como parâmetro para avaliar se o GO foi ou não funcionalizado. Na Figura 7 observa-se o espectro obtido após a síntese de GO utilizando o método de Hummer modificado.

Figura 7. Espectro Raman para a amostra de GO.



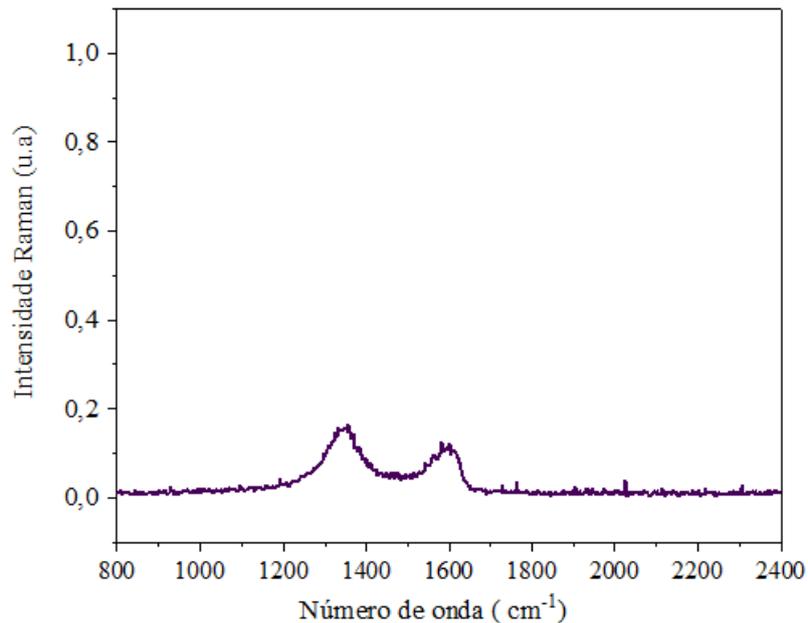
Fonte: O autor (2022)

Nesse espectro pode-se ver uma mudança de comportamento quando comparado com a Figura 6, de modo que temos a formação das duas bandas, a D que está localizada em  $1331\text{ cm}^{-1}$  e apresenta uma intensidade  $ID = 0,8899\text{ u.a}$  e a G que está localizado em  $1582\text{ cm}^{-1}$  e apresenta intensidade  $IG = 0,7717\text{ u.a}$ . Podendo então concluir que as bandas características foram obtidas com sucesso e que apresentam uma relação  $ID/IG = 1,15$ .

Segue-se então com a análise do material funcionalizado, para GO@BPEI esperasse a formação dos mesmos picos, contudo, a presença da BPEI deve diminuir a intensidade de ambos, contudo, o pico D deve apresentar maior intensidade que G o que aumenta a relação de ID/IG. À medida que GO é funcionalizado ele também é reduzido, isso gera uma diminuição dos domínios dos carbonos  $sp^2$  o que provoca uma redução da intensidade

da banda G, a intensidade da banda D também diminui, pois, a quantidade de grupos funcionais de oxigênio diminui, logo o GO é reduzido, contudo, esses grupos são substituídos pela BPEI, mantendo assim a desordem da molécula [28]. A seguir tem-se o espectro obtido a partir da amostra de GO@BPEI:

Figura 8. Espectro Raman para a amostra GO@BPEI.



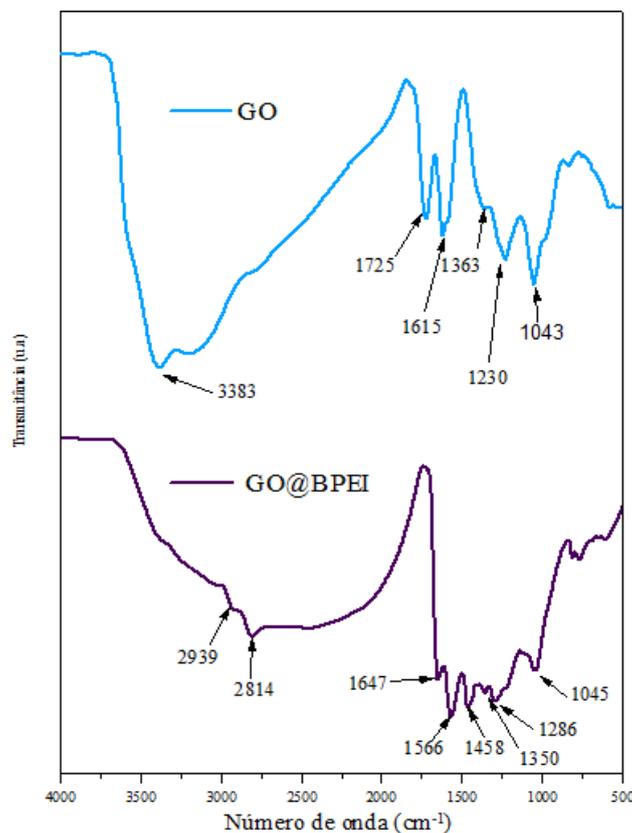
Fonte: O autor (2022)

Nesse gráfico observa-se novamente a formação das duas bandas, e como esperado eles apresentam intensidade menor quando comparado com o espectro da figura 7, assim, a banda D tem intensidade  $I_D = 0,1723$  e a G tem intensidade  $I_G = 0,1237$ , gerando assim uma relação  $I_D/I_G = 1,39$ . Desse modo, se tem um aumento da relação  $I_D/I_G$ , mostrando assim que o GO foi reduzido, um indicativo de que o GO foi funcionalizado.

## 4.2 Espectroscopia no Infravermelho de Transformada de Fourier – FTIR

Seguindo com as análises, tem-se a Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR). Nessa análise espera observar a formação das bandas características referentes as lições presentes nos matérias em estudos. Assim na Figura 9, observa-se os espectros de FTIR para as amostras de GO e GO@BPEI.

Figura 9. FTIR das amostras de GO e GO@BPEI



Fonte: O autor (2022)

As principais bandas que aparecem no espectro de GO então em 3383,1725,1615,1363,1230 e 1043  $\text{cm}^{-1}$ . A banda observada em 3383  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração de estiramento dos grupos hidroxilas. A banda em 1725  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação o C=O, podem indicar a presença de ácidos carboxílicos. As bandas em 1615 e 1363  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas, respectivamente, aos estiramentos C=C e C–OH, indicando a

presença de grupos aromáticos e álcoois. As bandas em 1230 e 1043  $\text{cm}^{-1}$  podem indicar a presença de estiramentos referentes a C-O e C-O-C, indicando a presença de epóxidos[29 e 30].

No espectro referente a amostra de GO@BPEI observa-se uma mudança de padrão e bandas que aparecem em 2939,2814,1647,1566,1458,1350,1286,1045  $\text{cm}^{-1}$ . Aqui se destaque as bandas em 2939 e 2814  $\text{cm}^{-1}$  que são associadas aos estiramentos simétricos e assimétricos -CH<sub>2</sub>, respectivamente, presentes da estrutura do BPEI. As bandas em 1647 e 1566  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas, respectivamente, aos estiramentos -CONH e N-H. O grupo -CONH refere-se a função amida e é um indicativo de que a funcionalização foi bem sucedida, uma vez que, se forma a partir da reação entre o grupo -NH<sub>2</sub>, presente no BPEI, e os grupos epóxidos do GO, que se quebram após a mudança de pH e ficam livres para reagir com a BPEI. A banda em 1458  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-N e as bandas em 1350, 1286 e 1045  $\text{cm}^{-1}$  podem se referir a C-OH, C-O e C-O-C respectivamente [29 e 30].

Tabela 2. Tentativas de atribuições das bandas

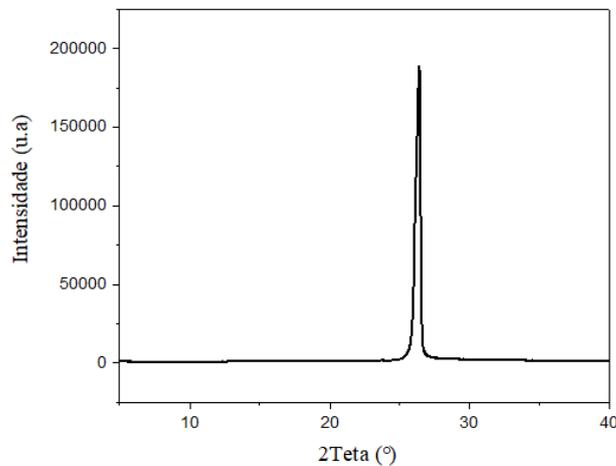
Tentativa de atribuição	Materiais	
	GO	GO@BPEI
(C=O)	1725	
(C=C)	1615	
(C-OH)	1363	
(C-O)	1230	1286
(C-O-C)	1043	1045
(-CH <sub>2</sub> )		2939/2814
(-CONH)		1647
(N-H)		1566
(C-N)		1458
(C-OH)		1350

Fonte: O autor (2022)

### 4.3 Difratomia de raios-X (DRX)

Na difratometria de raio-X é avaliada a natureza cristalina das amostras através da formação dos picos características de cada uma, assim, na Figura 10 é possível observar o padrão formado para a mostra comercial de grafite, onde se verifica a formação do pico intenso e não largo em torno de  $26,5^\circ$ , confirmando a natureza cristalina do material [31].

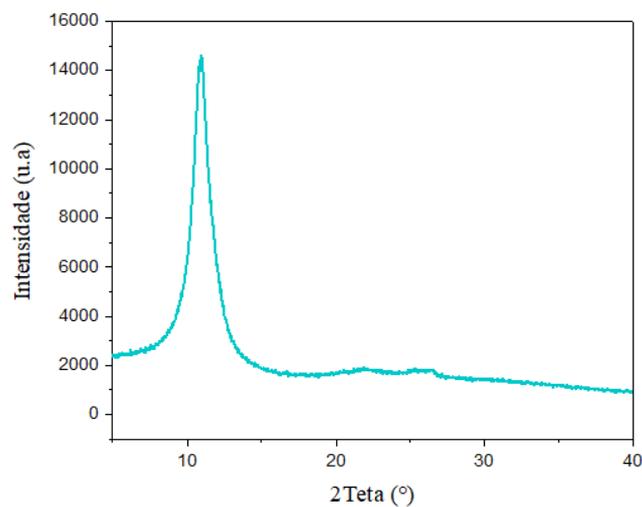
Figura 10. Difratoograma do grafite comercial.



Fonte: O autor (2022)

Na Figura 11 apresenta o DRX para a mostra sinterizada de GO, nele é possível observar que o pico característico do grafite não se forma mais, dando lugar a um pico agudo e intenso localizado em torno de  $11^\circ$ , o que confirma a formação do oxido e a esfoliação das camadas de grafeno [31].

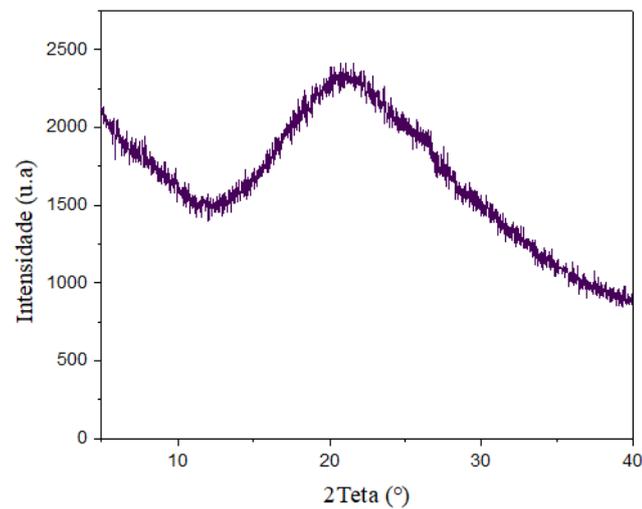
Figura 11. Difratoograma da amostra de GO



Fonte: O autor (2022)

Ao funcionalizar o GO utilizando um composto polimérico é o caso da BPEI esperasse a uma total mudança de seu comportamento cristalográfico, uma vez que se trata da inserção de um material amorfo na estrutura. Sendo assim, o esperado é a formação de um halo, que se trata de um pico largo e com baixa intensidade, o que confirma perda da cristalinidade. Na Figura 12 tem-se o DRX da mostra sintetiza de GO@BPEI, em que, se observa uma mudança de comportamento no espectro quando comparado com a mostra de GO, de modo que, tem-se a formação do halo, indicando assim que o material realmente foi funcionalizado.

Figura 12. Difratoograma da amostra de GO@BPEI

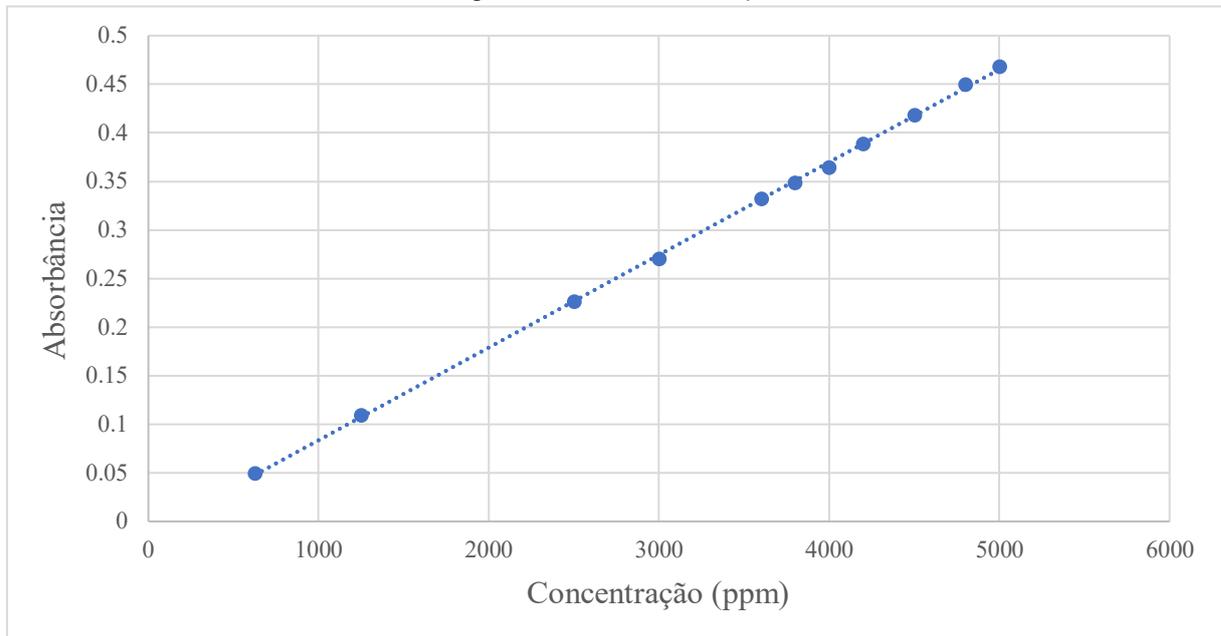


Fonte: O autor (2022)

#### 4.4 Experimento de adsorção

O primeiro passo para o experimento de adsorção foi a construção da curva de calibração, desde modo, foi obtido a curva a seguir:

Figura 13. Curva de calibração



Fonte: O autor (2022)

A curva apresentou um coeficiente de correção,  $R^2$ , de 99,55% indicando uma boa linearidade entre os dados obtidos e uma equação da reta igual há:

$$y = 1 \cdot 10^{-4}x - 0,0118$$

Onde,  $1 \times 10^{-4}$  é o coeficiente angular e 0,00118 é o coeficiente linear. Utilizando a equação da reta obtida e dos dados de absorbância obtidos com o experimento de adsorção para cada ciclo utilizando o filtro de GO, foi possível gerar a Tabela 3.

Tabela 3: Resultados dos testes de adsorção para o filtro de GO

Absorbância	Concentração (g/L)
0,2608	2,49
0,2695	2,57
0,2699	2,58
0,2711	2,59
0,2718	2,60

Fonte: O autor (2022)

A Tabela 4 contém os resultados obtidos a partir do experimento de adsorção para cada ciclo utilizando o filtro contendo a amostra de GO@BPEI.

Tabela 4: Resultados dos testes de adsorção para o filtro de GO@BPEI

Absorbância	Concentração (g/L)
0,2041	1,92
0,2380	2,26
0,2569	2,45
0,2615	2,49
0,2700	2,58

Fonte: O autor (2022)

A amostra de partida tinha uma concentração de 3,0 g/L, assim, com esses resultados é possível inferir que o GO e o GO@BPEI foram capazes de adsorver parte do íon cobre presente e, como esperado, o filtro GO@BPEI foi capaz de adsorver mais. Contudo um comportamento inesperado foi obtido, para os dois experimentos à medida que o filtro era reutilizado a concentração de cobre nas alíquotas foi aumentando, isso pode ser a uma possível falha na construção do filtro, pode indicar que a interação entre o íon metálico e o adsorvente não foi forte o suficiente para reter a espécie ou ainda indicar que o uso ideal do filtro é de apenas uma filtração.

## 5 Conclusão

Baseado na literatura, a espectroscopia Raman apresentou bandas características para as três amostras investigadas (grafite, GO e GO@BPEI), os espectros de FTIR sugeriam a presença dos grupos característicos das amostras e a difratometria de raio-X indicou o comportamento cristalográfico esperado. Assim, pode-se inferir que a aplicação do método de Hummers modificado foi bem sucedida, sintetizando com sucesso o óxido de grafeno, além disso, a metodologia empregada para a funcionalização do GO também foi bem sucedida. Como perspectiva ainda será realizado uma análise de potencial ZETA para avaliação da carga superficial dos matérias.

Quando ao estudo de adsorção pode-se afirmar que o material realmente foi capaz de adsorver o metal toxico em estudo e o que GO@BPEI realmente tem maior poder de adsorção, contudo, o resultado encontrado necessita de mais testes, como a construção da isoterma de adsorção e da curva de cinética, para confirmar a capacidade de adsorção de ambas as espécies.

Quanto aos filtros será reavaliar o método experimental utilizado para garantir que sua construção se dê da melhor forma possível, além de ser necessário investigar as possíveis causas para o aumento de concentração nas alíquotas colhidas em cada ciclo de filtração. Apesar disso, pode-se concluir que o material foi bem sucedido e apresenta potencial para melhor eficiência no futuro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ADIMALLA, Narsimha; DHAKATE, Ratnakar; KASARLA, Anusree; TALOOR, Ajay Kumar. Appraisal of groundwater quality for drinking and irrigation purposes in Central Telangana, India. **Groundwater For Sustainable Development**, [S.L.], v. 10, p. 100334, abr. 2020.
- 2 HEGARTY, Susan; HAYES, Anna; REGAN, Fiona; BISHOP, Isabel; CLINTON, Ruth. Using citizen science to understand river water quality while filling data gaps to meet United Nations Sustainable Development Goal 6 objectives. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 783, p. 146953, ago. 2021.
- 3 BRAGA, A. R. Educação ambiental para gestão de recursos hídricos. **Livro de Orientação ao Educador. Americana: Consórcio PCJ**, 2003.
- 4 TEOW, Yeit Haan; MOHAMMAD, Abdul Wahab. New generation nanomaterials for water desalination: a review. **Desalination**, [S.L.], v. 451, p. 2-17, fev. 2019.
- 5 Water Safety Plans: Managing Drinking-water Quality from Catchment to Consumer. Davison A, Howard G, Stevens M, Callan P, Fewtrell L, Deere D and **Bartram J**. World Health Organization, Geneva, 2005 (document WHO/SDE/WSH/05.06).
- 6 PARAMITHA, T., et al. Performance Evaluation of Coal Fly Ash Based Zeolite A for Heavy Metal Ions Adsorption of Wastewater. in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2019.
- 7 PARAMITHA, T; WULANDARI, W; RIZKIANA, J; SASONGKO, D. Performance Evaluation of Coal Fly Ash Based Zeolite A for Heavy Metal Ions Adsorption of Wastewater. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S.L.], v. 543, n. 1, p. 012095, 1 jun. 2019.
- 8 SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M.. Removal and recovery of heavy metal from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and purification technology**, v. 45, p. 25-31, 2005.
- 9 KATSUMATA, Hideyuki; KANECO, Satoshi; INOMATA, Kentaro; ITOH, Kumiko; FUNASAKA, Kunihiro; MASUYAMA, Kazuaki; SUZUKI, Tohru; OHTA, Kiyohisa. Removal of heavy metals in rinsing wastewater from plating factory by adsorption with economical viable materials. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 69, n. 2, p. 187-191, out. 2003.
- 10 **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO\\_CONAMA\\_n\\_357.pdf](http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf)>.

- 11 WANG, Feifei; YU, Xiaolin; GE, Maofa; WU, Sujun; GUAN, Juan; TANG, Junwang; WU, Xiao; RITCHIE, Robert O.. Facile self-assembly synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /graphene oxide for enhanced photo-Fenton reaction. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 248, p. 229-237, maio 2019. Elsevier BV. 12 V.S. Soldatov, I.S. Elinson, A.A. Shunkevich, L. Pawłowski, H. Wasag, Air Pollution Control with Fibrous Ion Exchangers, in: L. Pawłowski, W.J. Lacy, C.G. Uchrin, M.R. Dudzinska (Eds.), *Chemistry for the Protection of the Environment 2*, Springer US, Boston, MA, 1996, pp. 55–66.
- 13 ZAHOR, Muhammad; MAHRAMANLIOGLU, Mehmet. Removal of Phenolic Substances from Water by Adsorption and Adsorption-Ultrafiltration. **Separation Science And Technology**, [S.L.], v. 46, n. 9, p. 1482-1494, 15 maio 2011.
- 14 RUTHVEN, D. M., Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984.
- 15 J. E. D.Vieira; VILAR, E. O.. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s. l.], v. 2, n. 11, p. 54-57, 2016.
- 16 OBAYOMI, Kehinde Shola; LAU, Sie Yon; DANQUAH, Michael; CHIONG, Tung; TAKEO, Masahiro. Advances in graphene oxide based nanobiocatalytic technology for wastewater treatment. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [S.L.], v. 17, p. 100647, maio 2022.
- 17 KADARI, Mohamed; MAKHLOUF, Mourad. Graphene oxide (GO): synthesis, characterization and application to the retention of mercuric ions in aqueous solutions. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 49, p. 1093-1104, 2022.
- 18 HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E.. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 80, n. 6, p. 1339-1339, mar. 1958.
- 19 LI, Chun; SHI, Gaoquan. Functional Gels Based on Chemically Modified Graphenes. **Advanced Materials**, [S.L.], v. 26, n. 24, p. 3992-4012, 21 mar. 2014.
- 20 SONG, Wencheng; WANG, Xiangxue; WANG, Qi; SHAO, Dadong; WANG, Xiangke. Plasma-induced grafting of polyacrylamide on graphene oxide nanosheets for simultaneous removal of radionuclides. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 398-406, 2015.
- 21 SADEGHI, Zahra; MALEKI, Parichehr; BONDARKHILLI, Seyed Abolghasem Mohammadi; MOHAMMADI, Mehdi; RAHEB, Jamshid. Dataset on cytotoxicity effect of polyethylenimine-functionalized graphene oxide nanoparticles on the human embryonic carcinoma stem cell, NTERA2 cell line. **Data In Brief**, [S.L.], v. 26, p. 104487, out. 2019.
- 22 JIANG, Hongmei; SUN, Menglan; XU, Jiangyan; LU, Aimin; SHI, Ying. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Modified With Polyethyleneimine for the Removal of Pb(II). **Clean - Soil, Air, Water**, [S.L.], v. 44, n. 9, p. 1146-1153, 7 jun. 2016.

- 23 GAO, Baojiao; LI, Yanbing; CHEN, Zhiping. Adsorption behaviour of functional grafting particles based on polyethyleneimine for chromate anions. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 150, n. 2-3, p. 337-343, 1 ago. 2009.
- 24 PANG, Ya; ZENG, Guangming; TANG, Lin; ZHANG, Yi; LIU, Yuanyuan; LEI, Xiaoxia; LI, Zhen; ZHANG, Jiachao; XIE, Gengxin. PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions. **Desalination**, [S.L.], v. 281, p. 278-284, out. 2011.
- 25 ARSHAD, Fathima; SELVARAJ, Munirasu; ZAIN, Jerina; BANAT, Fawzi; HAIJA, Mohammad Abu. Polyethylenimine modified graphene oxide hydrogel composite as an efficient adsorbent for heavy metal ions. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 209, p. 870-880, jan. 2019.
- 26 CAMARGOS, Juliana Sofia Fonseca; SEMMER, Adriana de Oliveira; SILVA, Sidney Nicodemos da. CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO GRAFENO E DO ÓXIDO DE GRAFENO E AS PRINCIPAIS ROTAS PARA SÍNTESE. **The Journal Of Engineering And Exact Sciences**, [S.L.], v. 3, n. 8, p. 1118-1130, 28 set. 2017.
- 27 AJALA, O.J.; TIJANI, J.O.; BANKOLE, M.T.; ABDULKAREEM, A.s.. A critical review on graphene oxide nanostructured material: properties, synthesis, characterization and application in water and wastewater treatment. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [S.L.], v. 18, p. 100673, dez. 2022.
- 28 BEAMS, Ryan; CANÇADO, Luiz Gustavo; NOVOTNY, Lukas. Raman characterization of defects and dopants in graphene. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [S.L.], v. 27, n. 8, p. 083002, 30 jan. 2015.
- 29 LIU, Hongjuan; ZHOU, Yuancheng; YANG, Yibo; ZOU, Ke; WU, Renjie; XIA, Ke; XIE, Shuibo. Synthesis of polyethylenimine/graphene oxide for the adsorption of U(VI) from aqueous solution. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 471, p. 88-95, mar. 2019.
- 30 CHOI, Hye Yeon; LEE, Tae-Jin; YANG, Gwang-Mo; OH, Jaesur; WON, Jihye; HAN, Jihae; JEONG, Gun-Jae; KIM, Jongpil; KIM, Jin-Hoi; KIM, Byung-Soo. Efficient mRNA delivery with graphene oxide-polyethylenimine for generation of footprint-free human induced pluripotent stem cells. **Journal Of Controlled Release**, [S.L.], v. 235, p. 222-235, ago. 2016.
- 31 BORUAH, Buddha Deka; MISRA, Abha. Polyethylenimine mediated reduced graphene oxide based flexible paper for supercapacitor. **Energy Storage Materials**, [S.L.], v. 5, p. 103-110, out. 2016.