

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 59

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

**Utilização de nanomateriais de grafite para
adsorção de corantes têxteis aniônicos**

Eveline Haiana Costa de Oliveira

Orientadores: Maurício Alves da Motta Sobrinho

Marcos Gomes Ghislandi

Co-orientadora: Marilda Nascimento Carvalho

Recife

2016

Eveline Haiana Costa de Oliveira

Utilização de nanomateriais de grafite para adsorção de corantes têxteis aniônicos

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de processos químicos e bioquímicos

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Orientadores: Prof. Dr. Maurício A. da Motta Sobrinho

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi

Universidade Federal Rural de Pernambuco

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Marilda Nascimento Carvalho

Universidade Federal de Pernambuco

Recife – PE

2016

Catálogo na fonte

Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

O48u

Oliveira, Eveline Haiana Costa de.

Utilização de nanomateriais de grafite para adsorção de corantes têxteis aniônicos / Eveline Haiana Costa de Oliveira . - 2016.
139 folhas, il.

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

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Marilda Nascimento Carvalho.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Nanomateriais. 3. Grafeno. 4. Adsorção.
5. Cinética. 6. Equilíbrio. 7. Estudo termodinâmico. I. Motta Sobrinho,
Maurício A. da (Orientador). II. Ghislandi, Marcos Gomes (Orientador).
III. Carvalho, Marilda Nascimento (Coorientadora). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-115

UTILIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS DE GRAFITE PARA ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS ANIÔNICOS

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 20 de dezembro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof.Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho/DEQ-UFPE

Prof.Dr. Marcos Gomes Ghislandi/UACSA-UFRPE

Profa.Dra. Marilda do Nascimento Carvalho/DEQ-UFPE

Profa.Dra. Celmy Bezerra de Menezes Barbosa/DEQ-UFPE

Prof.Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão/DQF-UFPE

Prof.Dr. Guilhermino José Macêdo Fachine/ MackGrafe/UPM

Prof.Dr. Rodrigo Silveira Vieira/DEQ-UFC

Profa.Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida/DEQ-UFPE

Dedico este trabalho ao meu Deus, o Criador do Universo, meu Senhor e Salvador, porque d'Ele e por Ele, e para Ele são todas as coisas, toda honra, toda glória, todo louvor sejam dadas para Ele eternamente... E ao meu esposo Carlos Alberto, por ser um instrumento precioso nas mãos do Senhor para me abençoar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, antes de tudo, a Deus pela Sua graça, pelo Seu imenso amor, por honrar o meu esforço e por possibilitar tantas realizações imerecidas em meu viver, dentre elas: a conclusão de uma tese de doutorado.

Ao meu esposo Carlos, agradeço por seu companheirismo, incentivo, cuidado, amor, carinho, dedicação e pelas horas de convívio dispensadas, para que eu me dedicasse à elaboração da tese.

Aos meus orientadores, os professores: Maurício, pela confiança no meu trabalho e pela compressão das minhas limitações pessoais; Marilda, pela sua dedicação e amizade; e Marcos, pela confiança e disponibilidade.

Aos professores da banca de qualificação, Celmy e Rodrigo, cujas sugestões e questionamentos contribuíram sobremaneira para a melhoria do trabalho desenvolvido.

Aos amigos da pós-graduação, especialmente Tarsila, Mirela, Romero e Ana Maria, pelos conhecimentos partilhados, e aos alunos de Iniciação Científica, Natália, Flávio e Kaline, pela colaboração na realização dos experimentos.

Aos professores: Luiz Pereira, pela parceria na obtenção do grafeno; Deivson Sales, pela preciosa ajuda na discussão dos resultados; e Eleonora Freire, pela amizade, palavras de incentivo e por disponibilizar o laboratório para a realização dos experimentos.

Aos amigos do LAMSA, pelos conhecimentos partilhados e companhia nas longas jornadas de experimentos.

À minha família e aos meus amigos, pela torcida, orações e força.

Ao meu pai Edivaldo, que me ensinou os valores éticos mais importantes.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho do Exército Brasileiro, agradeço pela amizade e incentivo, em especial, às Capitães Adriana e Mayara, e ao Coronel Helder. E ainda aos Coronéis Edivaldo e Celso Ricardo, pela autorização para frequentar o curso de doutorado.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Quem é como o Senhor, o nosso Deus, que reina em seu trono nas alturas, mas se inclina para contemplar o que acontece nos céus e na terra? Ele levanta do pó o necessitado e ergue do lixo o pobre, para o fazê-los assentar com os príncipes, com os príncipes do seu povo. ”
Salmos 113:5-8*

RESUMO

Os efluentes provenientes da indústria têxtil não devem ser descartados diretamente nos corpos de água sem um tratamento adequado. Entretanto, a remediação desses efluentes não é simples, e o desafio consiste em encontrar um tratamento seguro, economicamente viável, adequado e sustentável. Neste trabalho foi avaliado o potencial de adsorção de corantes têxteis em nanomateriais de grafite. Foi realizada a adsorção dos corantes Drimarex Azul Marinho CL-R p (DA), Vermelho Direto 80 (VD), Chrysophenine (CH) e Eosina Amarela (EA) em nanofolhas de grafeno comercial xGnP® - NG. Foi sintetizado um óxido de grafeno (GO) e a partir dele um óxido de grafeno reduzido (RGO). As NG foram caracterizadas por intermédio do pH_{PCZ}, espectroscopia Raman, difração de Raios-X, Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia de Força Atômica (AFM) e área superficial específica. A influência da quantidade de massa do adsorvente, da concentração da solução e do tempo de agitação do processo sobre a capacidade de remoção do sistema foi estudada por meio de um planejamento experimental. Obtiveram-se como valores otimizados 0,01 g, 100 mg.L⁻¹ e 2h para os corantes DA, VD e EA, e 0,01 g, 50 mg.L⁻¹ e 2h para o corante CH. O estudo da adsorção ao longo do tempo foi avaliado por intermédio de dois modelos cinéticos: o de pseudoprimeira ordem (PPO) e o de pseudossegunda ordem (PSO). O modelo PSO foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todos os corantes avaliados, apresentando as seguintes constantes cinéticas: 0.008492 s⁻¹ para DA; 0.0165 s⁻¹ para VD; 0.04583 s⁻¹ para CH; e 0.00172 s⁻¹ para EA. Além disso, o equilíbrio de adsorção foi analisado utilizando-se o modelo de isotermas de BET. Os dados do corante DA ajustaram-se melhor ao modelo de BET tipo IV, apresentando uma capacidade de adsorção na monocamada de 17,7 mg.g⁻¹. Já para os corantes VD, CH e EA foram ajustados por BET Tipo II, com os seguintes valores para a capacidade máxima de adsorção na monocamada: 26 mg.g⁻¹ para o corante VD, de 19 mg.g⁻¹ para o corante CH e 66 mg.g⁻¹ para o corante EA, todos em temperatura de 26 °C. Foi realizado um estudo de equilíbrio termodinâmico, e o valor negativo da entalpia sugere que o processo foi de natureza exotérmica para todos os corantes avaliados. Além disso, os dados de entropia mostraram a ocorrência de uma diminuição da desordem na interface sólido-solução durante a adsorção no sistema. Com isso, os valores negativos da energia livre de Gibbs indicam que o processo de adsorção em NG para os corantes avaliados é espontâneo e que tende a ser mais favorável à medida que a temperatura diminui. As NG utilizadas foram reutilizadas para a realização de novos ensaios de equilíbrio com o corante DA por quatro ciclos de utilização. O GO e o RGO sintetizados foram avaliados como adsorventes para o corante DA, obtendo-se para o GO na monocamada q = 13,4 mg.g⁻¹ e para o RGO q = 23,4 mg.g⁻¹. Os resultados mostraram a aplicabilidade do material estudado.

Palavras-chave: *Nanomateriais. Grafeno. Adsorção. Cinética. Equilíbrio. Estudo Termodinâmico.*

ABSTRACT

Effluents from the textile industry must not be disposed of directly in water bodies without adequate treatment. They can cause a variety of damages to the environment, in addition to causing risks to human health due to the toxicity of their components. However, the solution is not simple; the challenge is to find a safe, economically viable and appropriate treatment. In this work the potential of textile dyes adsorption onto graphite nanomaterials was evaluated, by the adsorption of the following dyes: Drimarex Dark Blue CL-R (DA), Direct Red 80 (VD), Chrysophenine (CH) and Eosin Yellow (EA) dyes onto xGnP® (NG) commercial graphene nanosheets. A graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) was synthesized from graphite. The NG were characterized by means of pHP CZ, Raman microscopy, X-ray diffraction, Transmission Electron Microscopy (TEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and specific surface area. The influence of the mass of the adsorbent, the dye concentration in the solution and the agitation time were studied, by means of an experimental planning, to obtain the optimum removal capacity of the system. The optimized results were 0.01 g, 100 mg.L⁻¹ and 2h for the dyes DA, VD and EA, and 0.01g, 50 mg.L⁻¹ and 2h for the dye CH. The study of adsorption over the time was evaluated through two kinetic models: pseudo first order and pseudo second order. The PSO model was the best fit for the experimental data for all evaluated dyes, with the following kinetic constants: 0.008492 s⁻¹ for DA; 0.0165 s⁻¹ for RV; 0.04583 s⁻¹ for CH; and 0.00172 s⁻¹ for EA. In addition, the adsorption equilibrium was analyzed using the BET isotherm model. The data for the DA dye were better fitted to the BET type IV model, with a monolayer adsorption capacity of 17.7 mg.g⁻¹. VD, CH and EA dyes were adjusted by BET Type II, with the following values for the maximum adsorption capacity in the monolayer: 26 mg.g⁻¹ for the RV dye, 19 mg.g⁻¹ for the dye CH, and 66 mg.g⁻¹ for the EA dye, all at a temperature of 26 °C. A thermodynamic equilibrium study was performed, and the negative enthalpy value suggests that the process was exothermic for all dyes evaluated. In addition, the entropy data showed the occurrence of a decrease in the solid-solution interface disorder during adsorption. Thus, the negative values of Gibbs free energy indicate that the adsorption process in NG for the dyes evaluated is spontaneous and tends to be more favorable as the temperature decreases. The NG were reused for new equilibrium assays for fourth cycle. The GO and the RGO synthesized were evaluated as adsorbents for the DA dye, obtaining for the GO in the monolayer q = 13.4 mg.g⁻¹ and for the RGO q = 23.4 mg.g⁻¹. The results showed the applicability of the studied material.

Keywords: Nanomaterials. Graphene. Adsorption. Kinetics. Equilibrium. Thermodynamic Study

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do corante Drimarem Azul Marinho CL-R p	25
Figura 2: Estrutura química do corante vermelho direto 80.....	26
Figura 3: Chrysophenine (Direct yellow 12).....	26
Figura 4: Estrutura do corante Eosina.....	27
Figura 5: Alótropos de carbono: A) Buckyfullereno. B) Cebola de grafite. C) Nanotubos de carbono. D) Nanocones. E) Nanotoróide. F) Grafeno. G) Grafite. H) Heackelite. I) Nanofitas. J) Cluster de grafeno. K) Nanotubo helicodal. L) Nanofita de carbono. M) Schwarzite. N) Nanoespumas de carbono. O) Rede de nanotubos de carbono. P) Rede de nanofitas de carbono. Fonte: TERRONES et al., 2010.....	30
Figura 6: Grafeno, fullereno, nanotubos e grafite.....	30
Figura 7: Estrutura cristalina do grafite.....	32
Figura 8: Estrutura do óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (RGO).	33
Figura 9- Tipos de isotermas: q_e é quantidade máxima de soluto.....	41
Figura 10: Múltiplas camadas na isoterma de BET (DO, 1998).	44
Figura 11: Isotermas de BET do tipo I ao tipo V.....	46
Figura 12: Ponto de carga zero grafeno xGnP®	63
Figura 13: Difratoograma de raio X da amostra das NG.	64
Figura 14: Difratoograma de raio X da amostra das NG	65
Figura 15 : Difratoograma de raio X da amostra de óxido de grafeno (GO).....	66
Figura 16: Difratoograma de raio X da amostra de óxido de grafeno reduzido	67
Figura 17: Espectro Raman das NG	68
Figura 18: Espectro Raman das NG para reuso	69
Figura 19: Espectro Raman Óxido de Grafeno	70
Figura 20: Espectro Raman Óxido de Grafeno Reduzido	71
Figura 21: Imagem de TEM, mostrando algumas nanofolhas de grafeno empilhadas.	72
Figura 22 :Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a, b) Óxido de grafeno (GO)	72
Figura 23. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a, b) Óxido de grafeno reduzido (RGO).	73
Figura 24: Análise de AFM, mostrando (à esquerda) a imagem topográfica de duas nanofolhas de grafeno isoladas. À direita é possível ver o perfil de espessura apresentado ao longo da linha 1.....	74
Figura 25 – Isoterma de adsorção das nanofolhas de grafeno xGnP® e em escala reduzida a isoterma para o grafite expandido obtida por Ossoonon e Belanger (2017).....	75
Figura 26: Efeito da influência do pH sobre a adsorção dos corantes Drimarem Azul Marinho CL-R p (DR), Vermelho Direto 80 (VD), Chrysophenine (CH) e Eosina Amarela (EA) pelo nanomaterial de grafite – nanofolhas de grafeno xGnP nas seguintes condições: $c=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=0,05 \text{ g}$ e $a=150 \text{ rpm}$. 28 a) em termos de quantidade máxima adsorvida e 28 b) em termos de percentual removido.	77
Figura 27: Diagrama de Pareto para análise dos parâmetros que influenciam a adsorção do corante Drimarem Azul Marinho CL-R p em NG.....	78

Figura 28: Superfície de resposta da quantidade adsorvida para a relação entre massa e concentração (a), tempo e concentração (b) e, tempo e massa (c) para o corante VD. Erro puro 0,1208.....	80
Figura 29: Valores previstos versus valores observados para o corante VD	81
Figura 30: Capacidade adsorviva relativa a massa das NG com a variação no tempo	82
Figura 31: Diagrama de Pareto para Análise dos Parâmetros que Influenciam a adsorção do corante Vermelho Direto 80	83
Figura 32: Superfície de resposta para a relação entre concentração e massa (a), tempo e massa (b) e concentração e tempo (c) para o corante VD. Erro puro 0,7255.	84
Figura 33: Valores previstos versus valores observados para o corante VD	85
Figura 34: Valores ilustrativos para o corante VD capacidade de adsorção dos corantes nas NG.....	86
Figura 35: Diagrama de Pareto para Análise dos Parâmetros que Influenciam a adsorção do corante CH.....	87
Figura 36: Superfície de resposta da quantidade adsorvida para a relação entre tempo e concentração (a), concentração e massa (b), e massa e tempo (c) para o corante CH.....	88
Figura 37: Valores previstos versus valores observados para o corante CH	89
Figura 38: Valores ilustrativos para o corante CH capacidade de adsorção dos corantes nas NG.....	89
Figura 39: Diagrama de Pareto para Análise dos Parâmetros que	90
Figura 40: Superfície de resposta da quantidade adsorvida para a relação entre tempo e concentração (a), concentração e massa (b), e massa e tempo (c) para o corante EA	91
Figura 41: Valores previstos versus valores observados	92
Figura 42: Valores ilustrativos para o corante EA e a capacidade de adsorção nas NG	93
Figura 43: Equilíbrio termodinâmico de adsorção para o corante DA, em sistemas em batelada, sobre as nanofolhas de grafeno xGnP [®] . Condições de operação: $t_e = 120$ min, $m_{ads}(g) = 0,01g$, agitação= 150 rpm, pH 3,5 e T (°C) de 26, 38 e 45. a) valores experimentais, b) modelo BET Tipo IV	95
Figura 44: Ajuste dos dados experimentais de constante	98
Figura 45: a) Linhas de tendências. b) Modelo BET Tipo II para o equilíbrio de adsorção do corante Vermelho Direto 80 sobre as nanofolhas de grafeno xGnP [®] em sistemas em batelada. Condições de operação: $m = 0,01$ g; $V = 100$ mL; $C_i = 5-100$ mg L ⁻¹ , 150 rpm; $t_e = 360$ min; pH 3,5	99
Figura 46: Ajuste para Isotermas de Langmuir Corante VD.....	100
Figura 47: a) Linhas de tendência. B) modelo de Langmuir para o equilíbrio de adsorção do Vermelho Direto 80 sobre nanofolhas de grafeno xGnP [®] em sistemas em batelada. Condições de operação: $m = 0,01$ g; $V = 100$ mL; $C_i = 5-100$ mg L ⁻¹ , 150 rpm; $t_e = 360$ min; pH 3,5	100
Figura 48: Ajuste dos dados experimentais de constante	100
Figura 49: Isotermas de adsorção do Chrysophenine sobre nanofolhas de grafeno xGnP [®] em sistemas em batelada. Condições de operação: $m = 0,01$ g; $V = 100$ mL; $C_i = 5-100$ mg L ⁻¹ , 150 rpm; $t_e = 120$ min; pH 3,5. a), Linhas de tendência b) Modelo -BET Tipo II.	101
Figura 50: Ajuste dos dados experimentais de constante de	103

Figura 51: Equilíbrio de adsorção da Eosina sobre nanofolhas de grafeno xGnP® em sistemas em batelada. Condições de operação: m= 0,01 g; V= 100 mL; Ci = 5-100 mg L ⁻¹ , 150 rpm; t _e = 120min; pH 3,5. a) Linhas de tendência b) Modelo -BET Tipo II-	104
Figura 52: Ajuste dos dados experimentais de constante de	105
Figura 53: Modelo Cinético PPO e PSO para o corante DA nas seguintes condições de operação: Ci = 100 mg.L ⁻¹ , pH = 3,5, v= 100 mL, pH 3,5	106
Figura 54: Modelo Cinético PPO e PSO para o corante DA em Ci = 100 mg.L ⁻¹ , pH = 3,5, v= 100 mL, pH 3,5	107
Figura 55: Modelo Cinético PPO e PSO para o corante CH em Ci = 100 mg.L ⁻¹ , pH = 3,5, v= 100 mL, pH 3,5	108
Figura 56: Modelo Cinético PPO e PSO para o corante EA em Ci = 100 mg/L, pH = 3,5,	109
Figura 57: Desenho proposto mostrando a interação entre o corante DA (a) e o corante VD (b) com a superfície do grafeno.....	110
Figura 58: Desenho proposto mostrando a interação entre o corante CH e a superfície do grafeno (a) e o corante EA (b) com a superfície do grafeno	111
Figura 59: Equilíbrio de adsorção para Modelo BET tipo II para a adsorção sobre o óxido de grafeno - GO e óxido de grafeno reduzido - RGO em sistemas em batelada. Condições de operação: m= 0,01 g; V= 100 mL; Ci = 5-100 mg L ⁻¹ , 150 rpm; t _e = 120min; pH 3,5.....	112
Figura 61: Representação da quantidade adsorvida após quatro	113
Figura 62: Linhas de tendência para o modelo de equilíbrio para as diversas utilizações das nanofolhas de grafeno xGnP	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Áreas superficiais de compostos de grafite do tipo grafeno.	33
Tabela 2: Estudos de nanomateriais de grafite como adsorventes e tipos de isotermas obtidas	36
Tabela 3 - Principais diferenças entre adsorção química e adsorção física	39
Tabela 4: Planejamento fatorial 2^3 para os corantes DA, VD e EA	60
Tabela 5: Planejamento fatorial 2^3 para o corante CH	60
Tabela 6 - Parâmetros obtidos do planejamento fatorial para o corante CH	94
Tabela 7 - Parâmetros obtidos do planejamento fatorial para o corante DA, VD e EA	94
Tabela 8 - Parâmetros do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante DA	96
Tabela 9 – Parâmetros termodinâmico do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante DA.	98
Tabela 10: Parâmetros do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante VD	99
Tabela 11 - Parâmetros termodinâmico do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante VD.	101
Tabela 12 - Parâmetros do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante CH.	102
Tabela 13 - Parâmetros termodinâmico do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante CH.	103
Tabela 14 - Parâmetros do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante EA ..	104
Tabela 15: Grandezas termodinâmicas obtidas do ajuste dos dados experimentais de constante de equilíbrio de adsorção para o corante EA	105
Tabela 16: Parâmetros do modelo de equilíbrio para os sucessivas utilizações das NG	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil
AFM	Microscopia de Força Atômica
ANOVA	Análise de variância
APL	Arranjo Produtivo Local
ATR	Reflectância Total Atenuada
BET	Brunauer Emmet Teller
CH	Corante Chrysophenine
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DA	Corante Drimarem Azul Marinho CL-R p
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
EA	Corante Eosina Amarela
GO	Óxido de Grafeno
IARC	Agência Intercional para Pesquisa do Câncer
JCPDS	<i>Joint Committee on Power Diffraction Standards</i>
MME	Ministério de Minas e Energia
NG	Nanofolhas de Grafite xGnP®
PPO	Pseudoprimeira Ordem
PSO	Pseudossegunda Ordem
PTFE	Politetrafluoretileno
RGO	Óxido de Grafeno Reduzido
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UV/VIS	Ultravioleta visível
VD	Corante Vermelho Direto 80

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
A	Agitação	rpm
C_f	Concentração final de sólido	mg.L^{-1}
C_i	Concentração inicial de sólido	mg.L^{-1}
C	Concentração de corante no tempo	mg.L^{-1}
K_{ad}	Constante relacionada à capacidade de adsorção do sólido	-
K_A	Constante de equilíbrio de adsorção	L.mg^{-1}
K_e	Constante de equilíbrio termodinâmico	-
K_1	Coefficiente de transferência de massa do modelo <i>pseudoprimeira ordem</i>	s^{-1}
K_2	Coefficiente de transferência de massa do modelo <i>pseudossegrunda ordem</i>	$\text{s.g.}(\text{mg})^{-1}$
K_c	Constante cinética	-
M	Massa de sólido	g
M_S	Massa de adsorvente	g
n	Parâmetro de heterogeneidade ou número de camadas	-
n^*	Constante relacionada à intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície	-
q_{eq}	Capacidade adsortiva no equilíbrio	mg.g^{-1}
q_m	Capacidade de adsorção de saturação na monocamada (capacidade adsortiva máxima)	mg.g^{-1}
q_t	Capacidade adsortiva no tempo t	mg.g^{-1}
R	Constante universal dos gases perfeitos	$\text{J.}(\text{mol.K})^{-1}$
T	Temperatura de adsorção	K
t	Tempo	Min
V	Volume de líquido	L
ΔH	Variação de entalpia de adsorção	kJ.mol^{-1}
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs de adsorção	kJ.mol^{-1}
ΔS	Variação de entropia de adsorção	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\lambda \text{ máx}$	Comprimento de onda máximo	nm

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL	21
2.2 - CORANTES	23
2.2.1 Corante Drimarem Azul Marinho CL-R p (DA)	24
2.2.2 Corante Vermelho Direto 80 – (VD)	25
2.2.3 Corante Chrysophenine (Amarelo Direto 12) – (CH)	26
2.2.4 Corante Eosina Amarela – (EA)	26
2.3. MÉTODOS UTILIZADOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL	27
2.4 NANOMATERIAIS DE CARBONO.....	29
2.5 ADSORÇÃO DE NANOMATERIAIS DERIVADOS DO GRAFITE EM COMPARAÇÃO COM ADSORVENTES ALTERNATIVOS.....	34
2.5.1 Utilização de nanomateriais para adsorção.....	34
2.5.2 Utilização de adsorventes alternativos para adsorção	37
2.6 ADSORÇÃO.....	37
2.6.1- Adsorção física.....	38
2.6.2 – Adsorção química.....	38
2.6.3 – Modelagem do processo de adsorção.....	39
2.6.4 Isotermas de adsorção	40
2.6.6 Cinética de adsorção.....	48
2.6.7 Influência do pH	50
2.6.8 Estudo termodinâmico.....	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1 ADSORVENTE.....	54
3.1.1 Nanofolhas de grafite xGnP® - NG	54
3.1.2 – Procedimento para reutilização das nanofolhas grafite xGnP® - NG	54
3.1.3 Síntese do óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (RGO)	55
3.1.4 Caracterização	56
3.2 – ADSORBATO.....	58
3.2.1 – Avaliação do efeito do pH.....	59
3.3. Planejamento Fatorial.....	59
3.4. ENSAIO DE ADSORÇÃO	60
3.4.1. Cinética de adsorção.....	61
3.4.2 Isoterma de Adsorção	61

3.5 Equilíbrio termodinâmico	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	63
4.1.1 Ponto de carga zero	63
4.1.2 Difratomia de raio X.....	64
4.1.4 Espectroscopia Raman	67
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM	71
4.1.6 Microscopia de força atômica (AFM)	73
4.1.7 Estudo da área superficial específica	74
4.2. ADSORÇÃO DOS CORANTES	76
4.2.1 Efeito da influência do pH.....	76
4.2.2 Avaliação das condições de trabalho	77
4.2.3 Estudo do equilíbrio de adsorção	94
4.2.4 Estudo cinético de adsorção	105
4.2.5 Interação entre os corantes e a superfície do grafeno	109
4.2.6 – Ensaios de equilíbrio de adsorção do Corante Drimarex azul Marinho CR-L com o óxido de grafeno e com o óxido de grafeno reduzido sintetizados	112
4.2.7 – Ensaios experimentais com reuso das NG e para o corante DA.....	113
4.2.8 - Aplicabilidade do material	115
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	117
5.1 CONCLUSÕES	117
5.2 PERSPECTIVAS	120
REFERÊNCIAS	121
APÊNDICES	132
Apêndice 1: Matriz de planejamento fatorial 2 ³ para o corante DA	133
Apêndice 2: Matriz de planejamento fatorial 2 ³ para o corante VD	134
Apêndice 3: Matriz de planejamento fatorial 2 ³ para o corante CH	135
Apêndice 4: Matriz de planejamento fatorial 2 ³ para o corante EA.....	136
ANEXOS	137
Anexo 1a: Ficha técnica das nanofolhas de grafite xGnP®	138
Anexo 1b: Ficha técnica das nanofolhas de grafite xGnP®	139

1 INTRODUÇÃO

Os corantes, cuja finalidade é dar coloração ao produto final, são largamente utilizados em vários segmentos da indústria, tais como a têxtil, a de embalagens plásticas, a alimentícia, a farmacêutica, a cosmética, etc. Estima-se que, no mundo inteiro, são produzidas anualmente 7×10^5 toneladas de corantes sintéticos comerciais. Para atender às demandas de mercado e com o auxílio de novas tecnologias, têm-se criado vários tons e matrizes de corantes, muitas vezes com aplicações específicas, possibilitando, dessa forma, a disponibilidade de mais de 100.000 tipos de corantes (OLIVEIRA *et al.*, 2016). Apesar dos diversos tipos de poluentes oriundos da indústria, os corantes podem ser considerados como um dos mais perigosos contaminantes do meio ambiente, devido à sua complexa estrutura, representando 15% do resíduo lançado ao meio ambiente anualmente (RONG *et al.*, 2015).

Os corantes são desenvolvidos para apresentarem alta estabilidade e para serem resistentes à luz e a agentes químicos e biológicos, sendo constituídos de moléculas grandes e complexas cujas estruturas e propriedades nem sempre são conhecidas (HSIU-MEI *et al.*, 2008). O descarte adequado desses corantes é um desafio. Não devem ser lançados diretamente nos corpos de água, pois muitos deles são tóxicos, podendo causar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Exposição em excesso aos corantes pode causar irritação na pele, problemas respiratórios, e, em alguns casos, pode causar câncer (LUO *et al.*, 2010). Além disso, a presença de corantes nos resíduos aquáticos também contribui para uma alta demanda química de oxigênio, causando mal odor (MORADI *et al.*, 2015). Sendo assim, é de extrema importância tratar os corantes dos efluentes industriais antes da descarga nos corpos aquáticos (TAN *et al.*, 2015).

Considerando a limitada disponibilidade de água potável, avulta-se a necessidade dos tratamentos dos efluentes industriais (NDLOVU *et al.*, 2014). Somam-se a isso a legislação ambiental cada vez mais restritiva e os mercados mais competitivos, que exigem das empresas processos mais eficientes do ponto de vista produtivo e ambiental, de modo que o aumento da produção deva estar associado a um menor gasto de insumos e menor geração de poluentes (BASTIAN; ROCCO, 2009).

A indústria têxtil em particular é um potencial contaminante dos corpos hídricos, sendo grande parte devido à expressiva quantidade de água necessária durante os processos de tingimento. Estima-se que para cada 1 quilograma de tecido produzido sejam necessários 80 litros de água (RESENDE, 2012).

No Brasil a indústria têxtil é bastante representativa. Existem mais de 33.000 empresas espalhadas pelo território nacional que produzem mais de 6 bilhões de peças (incluindo cama, mesa, banho e vestuário) (ABIT, 2016). O segundo maior Polo Têxtil do país fica localizado no Agreste Pernambucano, situado mais precisamente nas cidades de Santa Cruz do Capibaribe, Caruaru e Toritama, onde existem mais de 20 mil empresas que produzem 900 milhões de peças por ano (LACERDA *et al.*, 2013).

O tratamento dos efluentes, contendo corantes derivados da indústria têxtil, é bastante complicado devido à sua complexa composição, resultante dos produtos utilizados durante os processos de tingimento. Sendo assim, surge a necessidade da procura por tecnologias alternativas, dentre as quais se destacam as técnicas de adsorção (YAGUB *et al.*, 2014). Diferentes tipos de tratamento como degradação, coagulação, floculação, troca iônica, filtração em membranas, oxidação eletroquímica e catalítica, ozonização catalítica, dentre outros, têm sido utilizados para tratamento de efluentes contendo corantes. No entanto, todas essas tecnologias apresentam limitações e restrições (DU *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2016). Nesse contexto as técnicas de adsorção se destacam devido à simplicidade de operação e à efetividade da remoção a baixas concentrações.

Em se tratando de alternativas tecnológicas, nos últimos anos, nanociência e nanotecnologia têm sido consideradas áreas de grande importância para o desenvolvimento científico e tecnológico. Os materiais em escala nanométrica (1-100 nanômetros) apresentam novas propriedades, os efeitos quânticos tornam-se mais nítidos e os elementos químicos apresentam padrões diferenciados de reatividade (KWIATKOWSKI *et al.*, 2015; PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013). Com o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia, muitos nanomateriais têm sido utilizados como adsorventes para remoção de corantes têxteis (DU *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2014; MORADI *et al.*, 2015), obtendo-se bons resultados. No entanto, ainda há uma demanda crescente para o desenvolvimento de materiais eficientes e com baixo custo para a remoção desses corantes (LIU *et al.*, 2015).

Dentre os nanomateriais derivados do carbono, o grafeno se destaca por suas notórias propriedades. Isolado inicialmente em 2004 por Novoselov e Gein, ganhadores do prêmio Nobel de Física em 2010, pela sua importante descoberta e desenvolvimento nanotecnológico. O grafeno é o elemento estrutural básico dos alótropos do carbono, sendo formado por uma monocamada de grafite, consistindo de uma estrutura hexagonal de átomos de carbono com hibridização sp^2 , cuja distância é de aproximadamente $1,42 \text{ }^\circ\text{\AA}$ (GEIN; NOVOSELOV, 2007).

O grafeno e suas formas oxidadas e reduzidas podem apresentar viabilidade técnico-econômica específica decorrente dos seus potenciais de adsorção que, associados às suas relevantes propriedades mecânicas, térmicas e estabilidades química, sugerem emprego como potenciais adsorventes de diversos compostos poluentes. Estudos recentes têm mostrado a utilização do grafeno para a adsorção de corantes em soluções aquosas como um método promissor. Embora as pesquisas se encontrem em fase inicial, a viabilidade da utilização do grafeno como adsorvente tem sido evidenciada devido a propriedades como a elevada área superficial e a abundância de grupos funcionais (MORADI *et al.*, 2015; ROBATI *et al.*, 201; XU *et al.*, 2013). Assim sendo, uma das mais importantes características do grafeno a ser considerada é o seu potencial para utilização em tratamento de efluentes (GONZÁLEZ *et al.*, 2015; MORADI *et al.*, 2015; ROBATI *et al.*, 2016; ROTTE *et al.*, 2014).

Ainda que vários estudos mostrem o grafeno sendo utilizado em adsorção, e as suas propriedades como adsorvente de poluentes aquáticos estejam evidenciadas e, apontando para as propriedades de regeneração e reuso, têm-se poucos estudos com essa abordagem, existindo ainda a necessidade de mais esforços para realização de novos estudos e da aplicabilidade em escala industrial (GAUTAM; CHATTOPADHYAYA, 2016). Sendo assim, propõe-se uma alternativa tecnológica ao se empregar um material novo, cujas propriedades como adsorvente são relevantes, podendo o material empregado ser reutilizado, apresentando resultados satisfatórios e possibilitando uma expressiva redução dos custos operacionais, considerando que a adsorção é um processo de baixa energia e o material utilizado estável.

Neste estudo, objetivou-se avaliar a capacidade de adsorção de corantes utilizados na indústria têxtil pelos nanomateriais de grafite Para isso foram utilizadas

nanofolhas de grafite (NG) -; comparar o efeito da estrutura e do grupo funcional dos corantes no processo de adsorção; estudar a adsorção nas NG reutilizadas; e, ainda, realizar a verificação da adsorção de um óxido de grafeno e um óxido de grafeno reduzido sintetizados em laboratório.

Para atingir esse objetivo foram propostas as seguintes etapas: realização da caracterização das NG, por intermédio de técnicas de microscopia disponíveis; verificação da capacidade de adsorção para os corantes Drimarem Azul Marinho CL-R p (DA), Vermelho Direto 80 (VD), Chrysophenine (CH) e Eosina Amarela (EA); estudo dos parâmetros que afetam a adsorção (pH do meio, massa do adsorvente e tempo de agitação); realização da modelagem cinética, de equilíbrio e do estudo termodinâmico; avaliação da reutilização das NG; e aplicação da adsorção em um óxido de grafeno (GO) e um óxido de grafeno reduzido (RGO) sintetizados em laboratório.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A criação de tecidos é uma das atividades mais antigas da humanidade. E apesar dos grandes avanços na produção e fabricação de vestuário, a criação de têxteis naturais ainda hoje segue a transformação de fibras em fios e fios em tecidos. Estes, por sua vez, são moldados para servirem de peças de vestuário, roupas de cama e mesa, cortinas, tapetes, etc., além de artigos para aplicações técnicas como produtos geotêxteis, *airbags*, cintos de segurança, entre outros (BELLIS, 2016).

A indústria têxtil é bastante representativa, e o mercado têxtil e de confecção um dos mais dinâmicos, uma vez que realiza, no mínimo, lançamentos de novas coleções de moda quatro vezes no ano. Em 2015, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil - ABIT (ABIT, 2016), houve um consumo *per capita* mundial de fibras de 11,6 kg/habitante. Além disso, segundo a mesma fonte, foram consumidas 80 milhões de toneladas de fibras (62% de fibras químicas e 38% de fibras naturais) e produzidas 76 milhões de toneladas de fios, tecidos, malhas e confecções. Ainda de acordo com a ABIT (2016), no ano de 2015, o setor têxtil brasileiro movimentou US\$ 36,2 bilhões, sendo o segundo maior empregador da indústria de transformação (perdendo apenas para as indústrias de alimentos e de bebidas juntos). Além disso, é o segundo maior gerador do primeiro emprego e possui em todo o país 33 mil empresas formais.

O Brasil é o quarto maior produtor têxtil do mundo, sendo o segundo maior produtor de *Denim* e o terceiro maior consumidor. O dinamismo desse mercado é, em parte, devido à importância da moda no país, uma vez que a Semana da Moda Brasileira está entre as cinco maiores semanas de moda do mundo, observando-se, ainda, a existência de mais de 100 faculdades de moda no país. O Brasil possui a última cadeia têxtil completa do ocidente, produzindo desde fibras, originadas das plantações de algodão, até os desfiles de moda, passando por fiações, tecelagem, beneficiadoras e forte varejo. O país é também autossuficiente na produção de algodão, produzindo têxteis na ordem de 9,4 bilhões de peças/ano (incluindo cama, mesa e banho), sendo 5,3 bilhões peças de vestuário e produção de manufaturas

têxteis de 1,9 milhão de toneladas, o que representa 3,0% da produção mundial. Essa produção está distribuída entre os vários polos têxteis espalhados pelo Brasil, sendo que o segundo maior deles, o polo têxtil de Toritama - de acordo com Lacerda (2013) a região só perde para São Paulo - encontra-se no agreste de Pernambuco, situando-se aproximadamente a 167 km do Recife, capital do Estado de Pernambuco.

Toritama, juntamente com Santa Cruz do Capibaribe e Caruaru, compõe o Arranjo Produtivo Local (APL) de confecção do agreste pernambucano sendo composta principalmente por unidades fabris domiciliares. O polo de lavanderias de Toritama reúne 56 indústrias responsáveis pela manutenção de um expressivo número de postos de trabalho, fornecendo apoio às indústrias de confecções de *jeans*. A indústria do *jeans* emprega boa parte da população local, além de 35 mil pessoas de municípios vizinhos, realizando atividades como alvejamento, tingimento, amaciamento, secagem, centrifugação, desengomagem e acabamento. Portanto, em quase todas as operações, existe a utilização de água e de produtos químicos, o que causa sérios danos ambientais. As lavanderias utilizam em média de 60 a 100 litros de água para lavar uma peça de *jeans*. Estima-se que aproximadamente um milhão de peças sejam passadas pelos processos de lavanderia, consumindo em média 80 milhões de litros de água, os quais são despejados geralmente no único rio da cidade, sem passar por qualquer tratamento (JERÔNIMO; GALVÃO; FALCÃ, 2012).

Até 2005, era comum que as lavanderias fizessem o descarte de efluentes sem nenhum tipo de tratamento na rede fluvial de Toritama. Embora atualmente a fiscalização de órgãos governamentais esteja mais intensa, irregularidades relacionadas a questões ambientais continuam sendo detectadas. Em 2012, em uma operação realizada por esses órgãos em Toritama, ainda se registravam lançamentos de esgoto sanitário e da água da lavagem do *jeans*, sem tratamentos adequados em um córrego local (PAZ, 2012).

A implementação de leis e normas ambientais cada vez mais restritivas, bem como a criação de mercados mais competitivos, vêm exigindo que as empresas sejam mais eficientes do ponto de vista produtivo e ambiental (DÍAZ *et al.*, 2007). A contaminação de corpos hídricos por corantes provoca poluição visual e alterações em ciclos biológicos, afetando os processos de fotossíntese. Estudos têm mostrado

que algumas classes de corantes e seus subprodutos podem ser carcinogênicos ou mutagênicos (PURKAIT; DAS GUPTA, 2005).

O Ministério do Meio Ambiente, por intermédio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e da Resolução 430/2011, estabelece os parâmetros da qualidade dos efluentes lançados por qualquer fonte poluidora. Entretanto, ainda não há uma legislação específica para os padrões de lançamento de efluentes de origem da indústria têxtil.

Vários métodos físico-químicos e biológicos têm sido empregados a fim de remover compostos orgânicos em efluentes industriais. Tradicionalmente, as técnicas usadas para a remoção de corantes em efluentes incluem: coagulação/floculação química, ozonização, oxidação, precipitação química, troca iônica, osmose reversa e métodos de ultrafiltração. Processos de coagulação, floculação, flotação e sedimentação removem eficazmente materiais particulados, mas não removem de maneira eficiente a cor em componentes orgânicos. Em suma, a maioria das tecnologias utilizadas atualmente pela indústria têxtil apresenta algum tipo de restrição relevante por estarem associadas à formação de resíduos perigosos, intensivos consumos de energia, elevados custos, etc. (CALVETE *et al.*, 2010). Nesse contexto, podem-se destacar as técnicas de adsorção para remoção de corantes, pois, além de não gerar resíduos pela possibilidade de regeneração e de reuso do adsorvente, apresenta elevada eficiência e baixo custo.

2.2 - CORANTES

Banat *et al.* (1996) definiram corantes como sendo substâncias capazes de absorver a luz visível (400 nm a 700 nm), atribuindo, assim, cor a várias matérias. Geralmente são moléculas pequenas cujos componentes principais são o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que liga o corante à fibra.

A fixação da molécula do corante às fibras geralmente ocorre em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de ligações: ligação iônica, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes.

A classificação dos corantes pode ser feita de acordo com a sua estrutura (em classes químicas diferentes) ou, alternativamente, de acordo com os métodos pelos

quais são aplicados no substrato. Quanto às propriedades de aplicação, os corantes dividem-se em: corantes à cuba; sulfurosos; azoicos; dispersos; diretos; ácidos; metalizáveis; metalizados; reativos; e catiônicos (GUARATINI e ZANONI, 2000; ABRAHART, 1977). Os primeiros quatro tipos referidos dizem respeito a corantes insolúveis em água, e os demais se referem a corantes solúveis. Purkait, *Das Guptas*. (2005) classificam os corantes em três grandes classes: a primeira delas engloba os corantes aniônicos (diretos, ácidos e reativos); a segunda, os corantes catiônicos, que são todos os corantes básicos; e a terceira, todos os corantes dispersos. Os corantes escolhidos para serem utilizados no presente estudo são aniônicos, utilizados em indústrias têxteis e representativos das diferentes classes de corantes aniônicos: Drimaren Azul Marinho CL-R p – DA (corante reativo); Chrysophenine – CH e Vermelho Direto 80 – VD (corantes diretos); e Eosina Amarela – EA (corante ácido). Os corantes diretos ligam-se diretamente às fibras dos tecidos, mas sua ligação à fibra é fraca, e isto faz, usualmente, ter baixa fixação à lavagem gerando mais resíduos. Os corantes, geralmente apresentam problemas no tratamento de efluentes, pois tendem a passar por sistemas de tratamento convencional (WILLMOTT; GUTHERIE; NELSON, 1998). Ressalta-se que os corantes DA e CH são azo e que corantes azo são tóxicos devido à presença de aminas tóxicas no efluente. Os corantes VD e a EA são antraquinonas, sendo que são os mais resistentes à degradação e tendem a ficar mais tempo no efluente. E, além disso, essas duas últimas classes de corantes podem causar vários danos à saúde humana, como disfunção nos rins, no sistema reprodutivo, nos pulmões, no cérebro e no sistema nervoso central (YAGUB *et al.*, 2014).

2.2.1 Corante Drimarem Azul Marinho CL-R p (DA)

O corante Drimarem Azul Marinho CL-R p (*Color Index: Reactive Blue 19*) é um corante pertencente à classe dos corantes reativos. Além disso, é o corante reativo mais comum no mercado, comercializado por muitas empresas e utilizado para tingimento de fibras de algodão. Corantes reativos são compostos que contêm grupos químicos que formam ligações covalentes entre carbonos e fósforos da sua estrutura com oxigênio, enxofre ou nitrogênio do substrato. Essa classe de corante é utilizada para o tingimento de fibras celulósicas cuja ação se dá pela reação com o

grupo funcional da fibra por intermédio de ligações covalentes sob influência de calor e pH alcalino. As principais classes químicas contidas são azo, antraquinona e hidroxila (PAIVA, 2015). O grupo cromóforo é o azo, característico de corantes reativos, sendo os grupos clortriazinila e sulfatoetilsulfonila os grupos funcionais ou auxocromos (GUARATINI e ZANONI, 2000). A estrutura química do corante está representada na Figura 1.

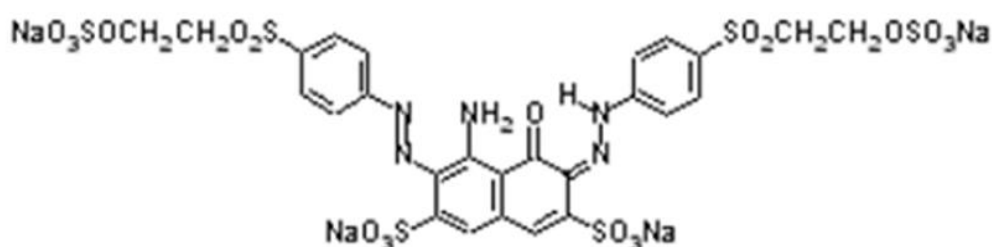


Figura 1: Estrutura química do corante Drimarem Azul Marinho CL-R p
Fonte: Clariant.

2.2.2 Corante Vermelho Direto 80 – (VD)

Os corantes orgânicos da classe corantes diretos são populares e um dos mais versáteis utilizados para o tingimento de fibras celulósicas. Esses corantes reagem quimicamente com a celulose para formar uma ligação covalente entre a molécula do corante e a celulose. Suas principais características são seus tons brilhantes, a facilidade de aplicação, a economia, além de boas propriedades de firmeza de cores gerais. São os mais apropriados para o tingimento de fibras celulósicas, como algodão, linho, viscose, entre outros. Também aplicável em couro e coloração de papel (FINAR, 1973).

O corante vermelho direto 80 - VD, (*Color Index: Direct Red 80*) utilizado nesse estudo, foi obtido comercialmente pela empresa Sigma – Aldrich®, com fórmula molecular $C_{45}H_{26}N_{10}Na_6O_{21}S_6$ e com uma massa molecular de 1373,07 g.mol⁻¹, apresentando 4 grupos cromóforos do tipo azo (-N=N-), conforme mostrado na Figura 2.

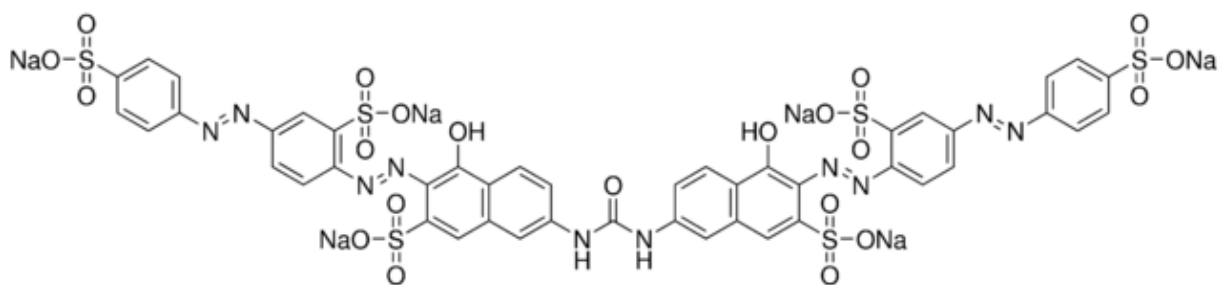


Figura 2: Estrutura química do corante vermelho direto 80.

Fonte: Sigma – Aldrich®

2.2.3 Corante Chrysophenine (Amarelo Direto 12) – (CH)

O corante amarelo direto 12, (*Color Index: Direct Yellow 12*), conhecido comercialmente como Chrysophenine é um corante direto, cujo peso molecular é de 681 g.mol^{-1} (HSIU-MEI *et al.*, 2009), também foi utilizado nesse estudo. Sua fórmula molecular está ilustrada na Figura 3.

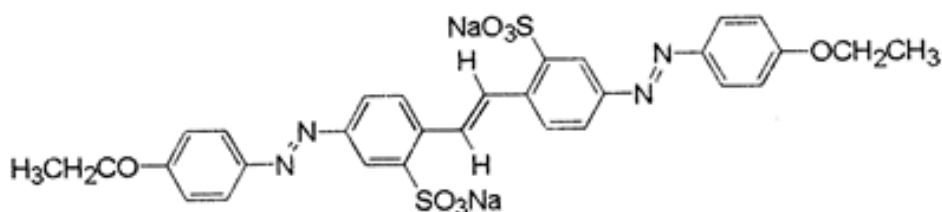


Figura 3: Chrysophenine (Direct yellow 12)

Fonte: Sigma – Aldrich®

2.2.4 Corante Eosina Amarela – (EA)

O corante Eosina Amarela (vermelho ácido 87, Eosina Y – *Color Index: Eosin Yellowish*) possui sua estrutura química combinada de substâncias baseadas em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso (GUARATINI; ZANONI, 2000). É um corante vermelho rosado, levemente amarelado, com fluorescência róseo-alaranjada, quando em solução alcóolica ou aquosa; ou bordô escuro, quando sólido, resultante da ação do bromo sobre a fluoresceína (VOGEL, 1971; FINAR, 1973). Por se tratar de um corante metalizado, pode conter íons metálicos em sua composição, como o bromo, que são estáveis e não se degradam no processo de tingimento. A fixação desses corantes é da ordem

de 80 a 93% (GEADA, 2006). A Figura 4 ilustra a estrutura química do corante ácido Eosina Amarela (EA).

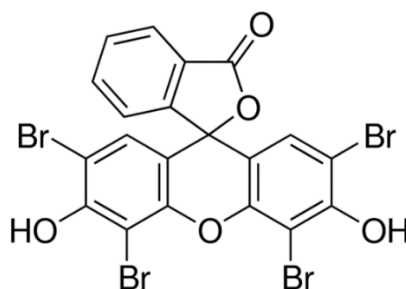


Figura 4: Estrutura do corante Eosina
Fonte: Sigma – Aldrich®

O corante EA é usado em lã e seda para dar cor avermelhada (PURKAIT; DAS GUPTA., 2005). Possui forte capacidade de absorção por células vermelhas do sangue, e também é largamente utilizado na coloração de Gram para diferenciar espécies bacterianas (MITTAL; JHARE; MITTAL, 2013).

O corante EA pode causar grave irritação na pele e nos olhos. Após ingestão, pode provocar vários efeitos adversos sobre órgãos vitais, como o fígado e os rins. O contato direto desse corante com os olhos pode causar danos permanentes à córnea. Ele também causa danos ao DNA de órgãos gastrointestinais, trazendo risco de várias doenças. Seus metabólitos também são altamente tóxicos e cancerígenos na natureza (ANTERINO *et al.*, 2014). De acordo com a Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC), é listado como carcinogênico classe 3 (substâncias suspeitas de causar câncer no organismo humano).

2.3. MÉTODOS UTILIZADOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL

As indústrias têxteis consomem grandes quantidades de água e de produtos químicos, especialmente no tingimento e nos processos de revestimento. Em média, 60 – 90% do consumo total de água é gasto em processos de lavagem (DANESHVAR *et al.*, 2004). Machado e Da Silva (2016) afirmam que cerca de 10 a 15% dos corantes são perdidos durante os processos de tingimento. A descarga de efluentes altamente coloridos por corantes sintéticos pode ser muito prejudicial para

os corpos de água receptora, pois esses corantes possuem alta solubilidade em água e, ainda que em baixas concentrações ($< 1 \text{ mg/L}$), possuem um grande potencial poluidor. Esses compostos são altamente visíveis e indesejáveis porque alteram a aparência natural dos rios e lagos, causando severos impactos sobre a vida aquática, especialmente em plantas aquáticas, de modo que interferem na transmissão de luz solar, reduzindo a fotossíntese e a oxigenação desses reservatórios de água. Além de serem tóxicos para os organismos aquáticos e resistentes à degradação biológica natural (MENDES, 2016), os corantes usados na indústria têxtil podem causar várias doenças, especialmente alergia, dermatite, irritação da pele e também podem provocar cancro e mutação em seres humanos (LIMA *et al.*, 2007; SILVA FILHO *et al.*, 2008).

As técnicas existentes utilizadas atualmente para a remoção de corantes são principalmente a coagulação/floculação química, ozonização, oxidação, precipitação química, troca iônica, osmose reversa e métodos de ultrafiltração. A remoção de corantes em águas residuais tem sérias restrições, tais como o alto custo, a formação de resíduos perigosos por produtos e a exigência de energia intensiva. Portanto, o desenvolvimento de tecnologias eficientes, de baixo custo e ecológicas é necessário para reduzir o teor de corantes nas águas residuais (MENDES, 2016; GUPTA e SUHAS, 2009).

Entre as tecnologias de tratamento, a adsorção vem ganhando destaque como um método eficiente para a remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos (LIU *et al.*, 2015; CARVALHO *et al.*, 2016). A adsorção possui a característica de uso em operações descontínuas e contínuas, com elevada eficiência e aplicação de diversos materiais. É considerada um dos processos físicos mais efetivos para a remoção de corantes de efluentes têxteis, não ocorrendo formação de intermediários e sendo dependente apenas de fatores físico-químicos, tais como: área específica do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/adsorbato, pH, temperatura e tempo de contato. Além das condições operacionais, vale ressaltar que fatores inerentes à própria natureza da adsorção possuem também grande influência no mecanismo de retenção do adsorbato (GEANKOPLIS, 1993).

Muitas indústrias têxteis utilizam carvão ativado comercial como adsorvente para a remoção de cor e dos contaminantes presentes nos seus efluentes. Os

carvões ativados são obtidos de materiais porosos, não grafíticos e que sofrem processamento para aumentar a porosidade interna, costumam apresentar um bom rendimento como adsorvente, no entanto, existe a necessidade do desenvolvimento de adsorventes alternativos para a substituição do carvão ativado comercial, de forma que sejam efetivos e de baixo custo. Muitos pesquisadores têm empregado materiais derivados de resíduos de agricultura, resíduos sólidos da indústria, materiais naturais, etc. (YAGUB *et al.*, 2014). Entretanto, nos últimos anos os nanomateriais de grafite têm-se destacado e mostrado que seu uso como adsorvente é bastante promissor para poluentes oriundos da indústria têxtil. Os resultados têm estimulado mais esforços no desenvolvimento de pesquisas nessa área (XU *et al.*, 2013).

2.4 NANOMATERIAIS DE CARBONO

O carbono pode apresentar diversas formas alótropas. Algumas são apenas suposições e outras sintetizadas. As nanoestruturas alotrópicas do carbono podem ser nanotubos de carbono, fulerenos, nanocebolas de grafite, nanofitas, grafeno, nanocones, etc. (TERRONES *et al.*, 2010). Na Figura 5, agrupadas pela dimensão que apresentam, estão mostradas as seguintes formas:

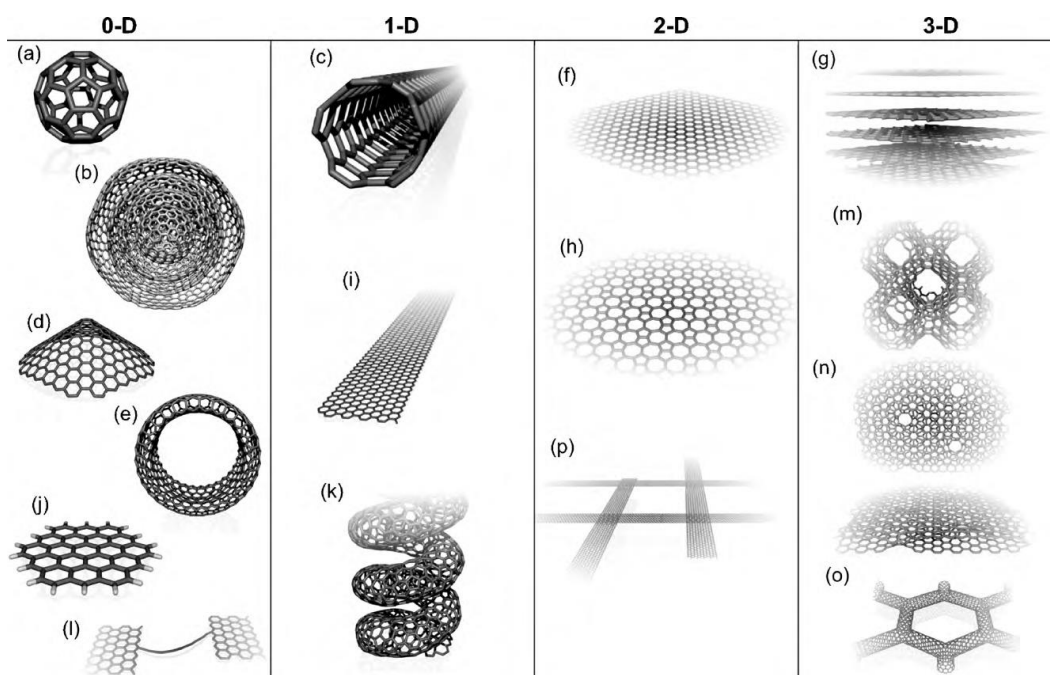


Figura 5: Alótropos de carbono: A) Buckyfullereno. B) Cebola de grafite. C) Nanotubos de carbono. D) Nanocones. E) Nanotoróide. F) Grafeno. G) Grafite. H) Heackelite. I) Nanofitas. J) Cluster de grafeno. K) Nanotubo helicodal. L) Nanofita de carbono. M) Schwarzite. N) Nanoespumas de carbono. O) Rede de nanotubos de carbono. P) Rede de nanofitas de carbono. Fonte: TERRONES et al., 2010

O grafeno, um material que possui uma camada densamente ocupada por átomos de carbono entrelaçados numa estrutura bi-dimensional, tem atraído grande interesse desde sua síntese em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004). Esse material está representado detalhadamente na Figura 6:

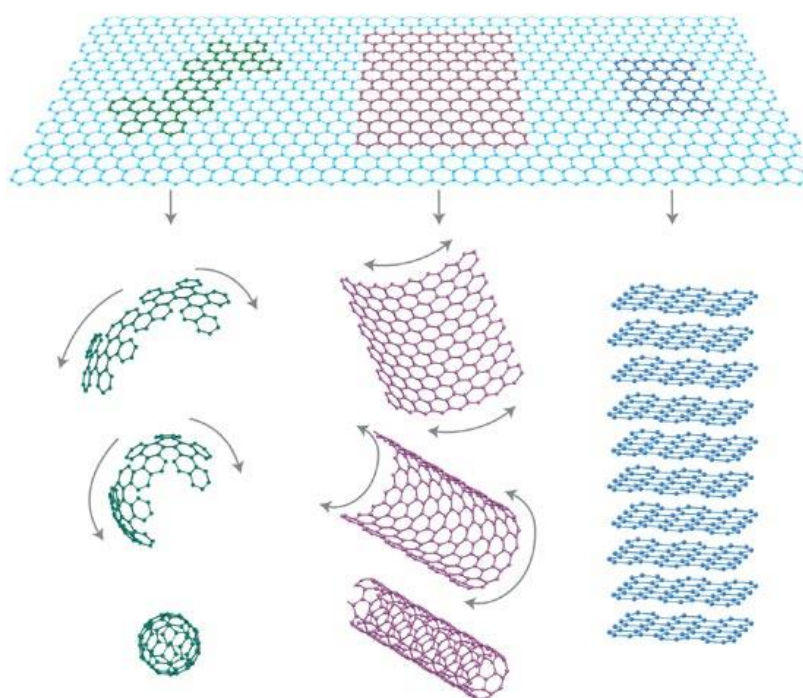


Figura 6: Grafeno, fullereno, nanotubos e grafite
Fonte: PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2013

Devido às suas importantes propriedades, tais como área superficial e condutividade elétrica extremamente elevadas, e altíssima resistência mecânica (FRANK, 2007), o grafeno tem sido amplamente aplicado na síntese de nanocompósitos; na fabricação de sensores químicos e biossensores; na construção de dispositivos de armazenamento de energia, como células de combustível; e em baterias recarregáveis e ultracapacitores. A esfoliação mecânica, método de produção que rendeu o prêmio Nobel de Física de 2010 a Novoselov e Geim, é capaz de isolar uma única camada de grafeno puro a partir do grafite (NOVOSELOV

et al., 2004). Contudo, o método tem baixo rendimento e, portanto, não é adequado para produção em larga escala.

Nos últimos anos, têm-se estudado várias rotas sintéticas para a produção de grafeno. Os métodos de produção de grafeno podem ser classificados como *Bottom Up* e *Top Down* (FIM, 2012) e estão relacionados com a escala desejada. Nos processos *Bottom Up*, o grafeno pode ser sintetizado por deposição química de vapor, crescimento epitaxial de grafeno resultante da redução de carboneto de silício em alta temperatura e redução de monóxido de carbono (RODRÍGUEZ, 2015). Nesses métodos são produzidas lâminas perfeitas de grafeno, necessárias para aplicações em eletrônica, não sendo o caso quando se deseja produzir grafeno para aplicar em grandes escalas. Por outro lado, nos métodos *Top Down*, o grafeno é obtido por separação/esfoliação do grafite. A grande vantagem é que o material é produzido a partir de um material de baixo custo e possível de ser produzido em larga escala, fato importante para o uso em processos de adsorção. A conversão química a partir do grafite é atraente devido ao seu baixo custo e à sua grande escalabilidade. Folhas de óxido de grafeno podem ser produzidas tratando-se grafite com oxidantes fortes (ZHANG *et al.*, 2010; SHARMA; SAIKIA; DAS, 2014). O grafite natural, por sua vez, é largamente distribuído na natureza em rochas ígneas, sedimentares, metamórficas e em meteoritos de ferro-níquel (RODRIGUEZ, 2015; FIM, 2012).

O grafite é uma forma pura de carbono e possui uma estrutura cristalina formada por camadas mantidas por forças intermoleculares relativamente fracas. Possui cor cinza, é opaco e geralmente tem um brilho metálico. É um mineral macio com dureza entre 1 a 2 na escala de Mohs. Flexível, com ponto de fusão de 3.927 °C, o grafite é altamente refratário, além de ser o melhor condutor térmico e elétrico entre os não-metais e, também, é quimicamente inerte (DNPM, 2014).

Ainda de acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2014), em 2013, o Brasil produziu 1,1 milhão de tonelada de grafite. Há ocorrência de grafite natural em quase todos os estados brasileiros, mas as reservas brasileiras economicamente exploráveis estão localizadas, principalmente, nos estados de Minas Gerais, do Ceará e da Bahia, totalizando 152,6 milhões de toneladas. Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME) o preço médio do grafite (Flake cristalino fino, 94 a 97% carbono, +100 mesh) é de \$650-\$800 por mil toneladas,

sendo utilizado em diversas aplicações na indústria: tijolos e peças refratárias, cátodo de baterias alcalinas, aditivo na recarburização do ferro e do aço, lubrificantes sólidos ou à base de óleo e água, escovas de motores elétricos, pontas de lápis e lapiseiras, gaxetas de vedação, etc. A Figura 7 mostra a estrutura cristalina do grafite:

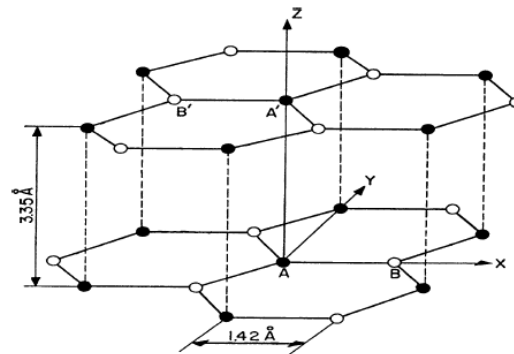


Figura 7: Estrutura cristalina do grafite
Fonte: CHUNG (2016)

O método de síntese mais comum do grafeno é a oxidação do grafite a óxido de grafeno (GO) e subsequente redução (RGO) por meio de agentes redutores estáveis, tais como a hidrazina (WANG; LINS; JUANG., 2013). Devido à presença de grupo carboxílico, grupos epoxis e hidroxila, folhas de óxido de grafeno são fortemente hidrofílicas e podem ser prontamente dispersas e esfoliadas em água, resultando em folhas individuais de óxido de grafeno. A oxidação é considerada um método de baixo custo e de produção de larga escala de grafeno. De forma geral, a oxidação do nanomaterial de carbono é realizada por um agente químico oxidante que age sobre o grafite, seguido de lavagem e esfoliação, conforme ilustrado na Figura 8.

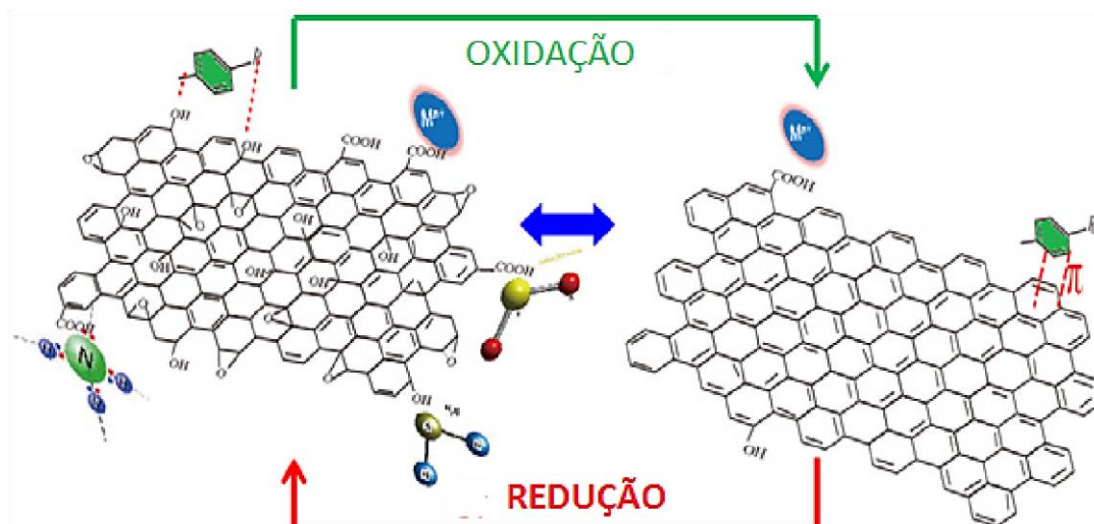


Figura 8: Estrutura do óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (RGO).
Fonte: Adaptado de Wang, Lins e Juang , 2013.

Dentre os métodos existentes para oxidação química, três são considerados métodos clássicos para síntese do GO: o método de Brodie, que emprega $KClO_4$ e HNO_3 ; o método de Staudenmaier, que utiliza $KClO_4$, HNO_3 e H_2SO_4 ; e o método de Hummers-Offeman, que usa H_2SO_4 , $KMnO_4$ e H_2O_2 . Entretanto, há outros métodos de oxidação do grafeno decorrentes de variações dos métodos clássicos (MARCANO *et al.*, 2010). O material resultante, normalmente apresenta excelentes propriedades físico-químicas e elevada área superficial, indicando o uso desses materiais como adsorventes. Na Tabela 1 estão apresentados valores de áreas superficiais obtidos para o grafeno, com uso como adsorvente.

Tabela 1: Áreas superficiais de compostos de grafite do tipo grafeno.

Material	Área superficial ($m^2.g^{-1}$)	Referência
Grafeno	305,78	Li <i>et al.</i> (2012)
Grafite esfoliado	110	Ion <i>et al.</i> (2011)
Grafeno	327	Xu, Wuang, Zhu. (2012)
Grafeno	177	Li <i>et al.</i> (2013)
Grafeno	40,6	Farghali <i>et al.</i> (2013)
Grafeno	272,59	Yang <i>et al.</i> (2013)

Esses nanomateriais de carbono permitem também fácil ligação a várias moléculas, incluindo proteínas, enzimas, DNA, metais, etc., com ou sem agentes de acoplamento (GHISLANDI, 2012). Nos últimos anos, o interesse pelo estudo do grafeno como adsorvente tem aumentado constantemente, em face de uma série de vantagens associadas a esse material. Grafeno, óxido de grafeno e suas formas reduzidas são classificados como nanomateriais que reúnem propriedades adsorptivas promissoras. Os nanomateriais têm sido utilizados no desenvolvimento de novos procedimentos analíticos devido a propriedades altamente convenientes, como grandes áreas superficiais, estabilidade química, durabilidade, resistência, além de apresentarem desempenho tecnológicos específicos (SITKO; ZAWISZA; MALICKA, 2013).

O grafeno obtido a partir do grafite, em breve, deverá se tornar disponível a custos muito mais baixos e em quantidades maiores. Atualmente, diversas empresas *start-up* se propõem a produzir grafeno em escala comercial e já comercializam nanofolhas de grafite expandido. Os principais fornecedores, pode-se citar a XG Sciences, Cheap Tubes Inc. e Graphene Supermarket. Os preços para 1.000 g desse material variam de \$100 a \$500, dependendo das especificações.

2.5 ADSORÇÃO DE NANOMATERIAIS DERIVADOS DO GRAFITE EM COMPARAÇÃO COM ADSORVENTES ALTERNATIVOS

2.5.1 Utilização de nanomateriais para adsorção

Pode-se destacar a utilização dos nanomateriais derivados do carbono como adsorvente, dentre eles o grafeno, pois o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia contribui para o desenvolvimento de uma nova classe de produtos com propriedades completamente diferentes das observadas em escala macroscópica. Apesar de os estudos do grafeno como adsorvente ainda se encontrem em fase embrionária, vários trabalhos têm mostrado importantes características associadas aos nanomateriais, tais como elevadas áreas superficiais e altas capacidades de adsorção que são observadas em aplicações do material. Além disso, recentes publicações têm feito referência ao uso do grafeno como

adsorvente de corantes e pigmentos (RAMESHA *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2013).

Wang, Lins e Juang *et al.* (2013) mostraram que os mecanismos de interações entre nanofolhas de grafeno e compostos orgânicos podem ser devido a cinco possibilidades: efeitos de hidrofobicidade, interações de ligações π - π , formação de ligações de hidrogênio, interações covalentes e interações eletrostáticas. Ainda segundo esses autores, importantes aspectos sobre a remoção por adsorção de poluentes, em geral por nanomateriais de grafeno, encontram-se relacionados às propriedades mecânicas e funcionais.

Xu *et al.* (2013), em um estudo abordando a utilização do grafeno como adsorvente para tratamento de águas, listaram o resultado de quarenta e seis estudos sobre nanomateriais utilizados para remoção de corantes, dentre os quais destacam-se: grafeno, óxidos de grafeno, grafeno reduzido, grafeno dopado com Fe_3O_4 , esponjas de grafeno, dentre outros. Além disso, destacaram várias vantagens do uso do grafeno e de seus derivados como adsorvente para purificação de água, dentre elas: a funcionalidade da estrutura do grafeno; o custo para a produção ser considerado baixo em comparação com outros adsorventes de alta performance; a possibilidade de tratar vários poluentes simultaneamente; e a alta capacidade de adsorção para corantes, poluentes orgânicos e metais pesados.

Na mesma linha, Kim *et al.* (2015) estudaram a remoção dos corantes aniônicos e catiônicos em estruturas 3D de óxido de grafeno reduzido. O trabalho concluiu que essas estruturas se mostraram efetivos adsorventes dos corantes azul de metileno e vermelho ácido. Nanofolhas de grafeno reduzido também foram eficientes como adsorventes do corante verde de metileno em sistemas em batelada por Farghali, *et al.* (2013), enquanto que os estudos de Ramesha *et al.* (2011) revelaram que óxido de grafeno e grafeno reduzido apresentaram-se como bons adsorventes para a remoção de corantes, tais como metil violeta, azul de metileno, rodamina B e alaranjado G. Já os estudos de Banerjee *et al.* (2015) mostraram que a remoção da Safranina pelas nanoplaquetas de óxido de grafeno foi eficaz.

Diversos tipos de isotermas e capacidades máximas de adsorção têm sido obtidos, sendo que alguns estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Estudos de nanomateriais de grafite como adsorventes e tipos de isotermas obtidas

Material	Poluente	Modelo Cinético	Modelo Equilíbrio	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	Referência
Grafeno	Fenol	PSO	L-F	28,26	Li <i>et al.</i> (2012)
Grafite	Fenol		L	213,85	Ion <i>et al.</i> (2011)
Esfoliado					
Grafeno	Bisfenol	PSO	L	182	Xu, Wang e Zhu (2012)
Grafeno	Azul de metileno		F		Li <i>et al.</i> (2013)
	Verde de metila	PSO/DI	L		Farghali <i>et al.</i> (2013)
Grafeno	1-naftol		F	6,4*	Zhao; Li, Wang (2011)
Grafeno	Anilina		F		Chang <i>et al.</i> (2012)
Fe ₃ O ₄ /grafeno	p-cloroanilina		F		Wang <i>et al.</i> (2011)
Fe ₃ O ₄ /grafeno	Fucsina	PSO	F		Wang <i>et al.</i> (2011)
Óxido de grafeno	Congo red	PPO	L	144,93	Du <i>et al.</i> (2014)
Óxido de grafeno/fibra de quitosana	Congo red	PPO	L	227,27	Du <i>et al.</i> (2014)
Óxido de grafeno	Vermelho	PPO	L	302,11	KIM, (2015)
Óxido de grafeno	Ácido Metileno Azul	PPO	L	277,01	KIM, (2015)
Grafeno	Basic red 12	PSO			Moradi <i>et al.</i> (2015)
Óxido de grafeno reduzido	Basic red 46	PSO			Moradi <i>et al.</i> (2015)
NiO/grafeno	Congo red	PSO	RP		Rong <i>et al.</i> 2015
Óxido de grafeno	Safranina	PSO	T	74,37	Banerjee <i>et al.</i> 2015
Nanoplaquetas de Grafite	Azul direto	PSO	BET	151,2	Carvalho <i>et al.</i> 2016
Nanoplaquetas de Grafite	Azul reativo	PSO	BET	104,3	Carvalho <i>et al.</i> 2016

* mmol.g⁻¹; DI (difusão intraparticular); PSO (pseudossegunda ordem); PPO (pseudoprimeira ordem); L (Langmuir); F (Freundlich); L-F (Langmuir-Freundlich), RP (Redlich-Peterson), BET (Brunauer, Emmett, Teller).

2.5.2 Utilização de adsorventes alternativos para adsorção

Diversos tipos de materiais têm sido utilizados como adsorventes. Dentre eles podemos citar os materiais naturais que muitas vezes necessitam de um pequeno pré-tratamento e um mínimo de processamento, como é o caso de matérias inorgânicos (lamas, argilas, silicatos, zeólitas, etc.) (OLIVEIRA *et al.*, 2016) e materiais de origem orgânica (resíduos agrícolas, subprodutos industriais como a quitosana, a turfa, as cascas de moluscos, etc.) (CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009; PAIVA, 2015), que, embora tenham se mostrado eficazes para a remoção de corantes, apresentam desvantagens como entupimentos de colunas de leito fixo e principalmente a dificuldade de regeneração e reuso. Tais desvantagens causam geração de resíduo e, conseqüentemente, um novo problema relacionado ao material utilizado como adsorvente, após a realização da adsorção.

Diversos autores têm estudado adsorventes alternativos: El Hadad *et al.* (2013) estudaram a remoção do vermelho direto 75 em ossos de animais; Fu, Wang. (2015) estudaram a adsorção do azul de metileno em esferas de polidopamina, enquanto que Wang Li (2013) utilizou fibras de palmas; Gupta, Suhas (2009) e Rafatullah *et al.* (2010) listaram vários autores e seus estudos a respeito dos adsorventes alternativos; Iqbal *et al.* (2011) estudaram a adsorção do corante vermelho ácido em flocos de quitosana extraído do exoesqueleto de camarão e de peixe; e Kurmã *et al.* (2010) estudaram a remoção do corante vermelho congo em cascas de castanha de caju. Em todos esses estudos, embora o adsorvente possa ser encontrado em grandes quantidades, esbarram na problemática da regeneração e reuso do adsorvente.

2.6 ADSORÇÃO

Skoog *et al.* (2006) de maneira simplificada anunciaram que adsorção é um processo no qual uma substância (gás, líquido ou sólido) fica presa à superfície de um sólido. É considerado um fenômeno de superfície, no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material inicialmente adsorvido é o adsorbato, e o material no qual acontece a remoção do soluto é chamado de adsorvente.

A adsorção é provocada pelas interações entre o sólido e as moléculas na fase fluida, podendo ser física (fisiossorção) e/ou química (quimiossorção), dependendo das forças envolvidas (ROBENS *et al.*, 1999).

2.6.1- Adsorção física

Ocorre quando as forças de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas do próprio fluido. As moléculas do adsorvente e do adsorbato interagem por forças de van der Waals, que, apesar de serem de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. A adsorção física é completamente reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes (regenerado). Pode acontecer em camadas múltiplas, sendo sempre exotérmica. Na adsorção, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema, sendo, portanto, um processo espontâneo, ou seja, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é menor do que zero. Contudo, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, porque as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a variação de entropia (ΔS) é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T(\Delta S)$, a variação de entalpia (ΔH) será negativa, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

2.6.2 – Adsorção química

É específica e é empregada na separação de misturas. São formadas ligações químicas (geralmente covalentes) entre as moléculas de adsorvente e do adsorbato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes, e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato. A adsorção química somente acontece em uma única camada (monocamada) e, geralmente, é precedida de adsorção física. A quimiossorção é praticamente irreversível, sendo o calor de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. A variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (YOUSSEF; EI-NABARAWY; SAMRA, 2004).

Robens *et al.*(1999) resumiram as principais diferenças entre adsorção química e física da forma mostrada na Tabela 3:

Tabela 3 - Principais diferenças entre adsorção química e adsorção física

Adsorção física	Adsorção química
Em geral possui um grau de especificidade relativamente baixo. Geralmente ocorre em multicamada.	É dependente da reatividade do adsorvente e adsorbato. As moléculas quimicamente adsorvidas estão ligadas a partes reativas da superfície, e a adsorção ocorre necessariamente em monocamada.
Uma molécula adsorvida fisicamente mantém a sua identidade e na dessorção retorna à fase fluida em sua forma original.	Se uma molécula adsorvida quimicamente sofrer reação ou dissociação, ela perde sua identidade e não pode ser recuperada por dessorção.
É sempre exotérmica, mas a energia geralmente não é muito maior do que a energia de condensação do adsorbato. No entanto, é consideravelmente melhorada quando em poros estreitos.	A energia de quimissorção é da mesma ordem de grandeza da mudança de energia em uma reação química.
Os sistemas tendem a alcançar o equilíbrio razoavelmente rápido.	Uma energia de ativação é freqüentemente envolvida na quimissorção, e em baixa temperatura o sistema pode não ter energia térmica suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico.

Fonte: Adaptado de Robens *et al.*(1999)

2.6.3 – Modelagem do processo de adsorção

Pode-se analisar o processo de adsorção por meio do mecanismo difusional ou ainda a partir de um tratamento cinético. Essas duas interpretações devem conduzir de maneira evidente a velocidades iguais para o processo.

O processo de fixação do adsorbato à superfície do adsorvente pode ser decomposto em etapas elementares sucessivas, podendo cada uma dessas etapas controlar o fenômeno global dentro das condições dadas (ROBENS *et al.*, 1999).

De acordo com Fogler (1999), o processo pode ser descrito considerando uma partícula de adsorvente, supostamente porosa, colocada no seio do fluido, de maneira que a adsorção do soluto sobre o adsorvente necessite de:

- transporte do seio da fase fluida até a vizinhança imediata da superfície externa do adsorvente, resultando de um processo de difusão molecular que ocorre da fase fluida ao exterior da partícula;
- transferência do exterior da partícula ao interior dos poros por difusão, que ocorre na fase fluida mais interior dos poros do sólido;
- adsorção propriamente dita, que é a fixação na superfície do adsorvente (paredes dos poros) sendo uma etapa muito rápida e que não influencia o processo global; e
- transferência sobre a superfície dela mesma, na fase adsorvida, das regiões de concentrações elevadas até a região de fraca concentração, sendo esse processo uma migração na superfície.

Para que sejam determinados os parâmetros necessários para descrever as condições operacionais do sistema, é de extrema importância que sejam desenvolvidos modelos que possam prever o comportamento do processo em questão.

2.6.4 Isotermas de adsorção

A avaliação quantitativa da adsorção pode ser feita mediante as isotermas. Por intermédio das isotermas de adsorção, pode-se expressar a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente. Para o procedimento experimental, põe-se em contato a solução, contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações, com a massa do adsorvente até atingir o equilíbrio. Durante o processo de adsorção, ocorre a distribuição do soluto entre as duas fases, e essa adsorção pode ser medida em função da concentração e da natureza do soluto e da solução, como função da concentração de soluto remanescente na solução de equilíbrio. Normalmente, a quantidade de material adsorvido para a massa unitária de adsorvente aumenta com o aumento de concentração, embora não diretamente (OLIVEIRA, 2010). As isotermas de adsorção são curvas obtidas a

partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto (FALONE; VIEIRA, 2004).

A Figura 9 mostra as possibilidades de isotermas. As isotermas convexas são favoráveis, enquanto as côncavas não são favoráveis à adsorção. A concentração de equilíbrio em solução (C_e) está mostrada em mg.L^{-1} e a quantidade de material retido (q_e) em mg.g^{-1} .

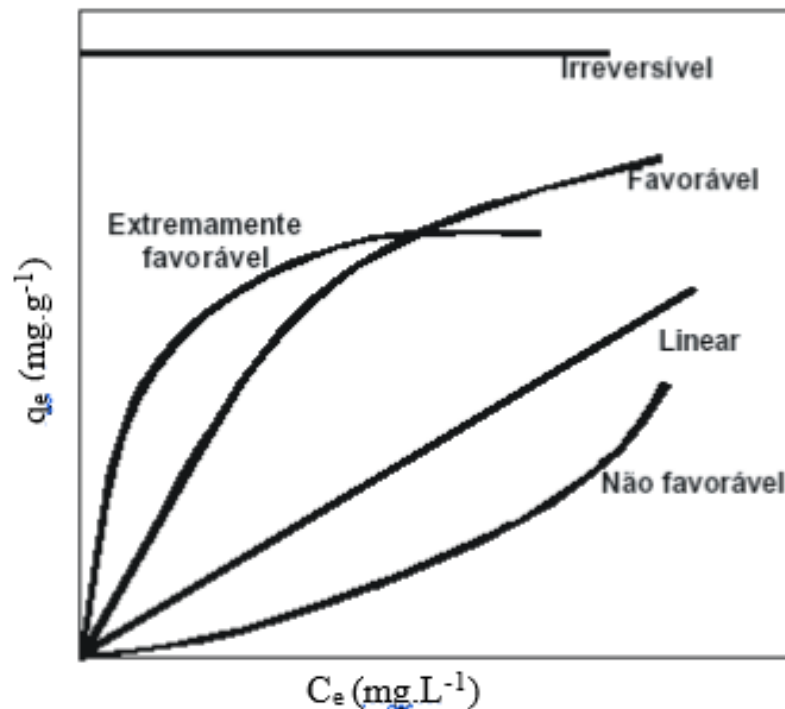


Figura 9- Tipos de isotermas: q_e é quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e C_e é a concentração de equilíbrio. Fonte: Adaptado de MCCABE *et al.*, 1985).

Existem vários tipos de isotermas, sendo que cada uma delas é aplicada para descrever um determinado tipo de comportamento de adsorção. Algumas das isotermas mais comuns são: a isoterma de Freundlich, a isoterma de Langmuir e a isoterma BET (Brunauer, Emmet e Teller). As isotermas de Langmuir e de Freundlich podem ser usadas para descrever adsorção química e adsorção física, enquanto a isoterma de BET é aplicável à adsorção multicamadas (DO, 1998).

2.6.4.1 Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir foi desenvolvida em 1918, por Irving Langmuir, para descrever a dependência do recobrimento da superfície por um gás adsorvido na

pressão do gás acima da superfície a uma dada temperatura (LANGMUIR, 1918). Foi proposta inicialmente para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. A isoterma de Langmuir tem sido largamente utilizada para descrever o comportamento em que ocorre a cobertura da monocamada na superfície do adsorvente. Esse tipo de comportamento é esperado para a adsorção química e envolve as seguintes condições:

- todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente;
- cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula;
- a energia de adsorção é igual em todos os sítios; e
- quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, elas não interagem entre si.

A isoterma de Langmuir pode ser explicada na forma representada na Equação 1:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + q_m \cdot C_e} \quad (1)$$

Sendo: q_e a capacidade de adsorção em mg.g^{-1} ; C_e a concentração de soluto no equilíbrio em mg.L^{-1} ; q_m a capacidade de adsorção de saturação na monocamada em mg.g^{-1} ; e K_L a constante de equilíbrio da adsorção de Langmuir.

A Equação da Isoterma de Langmuir, já linearizada, apresenta a forma mostrada a seguir na Equação 2:

$$\frac{C_m}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot k_L} + \frac{1}{k_L} \cdot C_m \quad (2)$$

Pode-se observar que a isoterma de Langmuir se emprega em adsorção em monocamadas, pois se entende que a adsorção só ocorre enquanto houver sítios de adsorção livres na superfície do adsorvente (FOO; HAMEED 1999). O modelo também é aplicado em alguns casos de adsorção física e de adsorção química em baixas pressões e/ou concentrações, baseado na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente (DO,1998).

Pesquisas envolvendo processos adsorptivos entre nanomateriais de grafite e compostos orgânicos tiveram a sustentação dos dados experimentais segundo o modelo de Langmuir (LI *et al.*, 2012; ION *et al.*, 2013; FARGHALI *et al.*, 2013; DU *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2015).

2.6.4.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich relaciona a massa do material adsorvente com a concentração do material em solução. Os sistemas reais podem ser representados por esse tipo de isoterma que pode ser expressa pela Equação 3, ou linearizada na forma da Equação 4:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Sendo: q_e e C_e os mesmos já definidos para isoterma de Langmuir, k_F a constante de Freundlich e n um parâmetro empírico do modelo, que quando varia na faixa $1 < n < 10$ indica adsorção favorável. Todas essas constantes dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam, respectivamente, com a distribuição da capacidade de adsorção dos sítios ativos do adsorvente.

Estudos de adsorção em nanomateriais de grafite têm mostrado a utilização da isoterma de Freundlich para descrever o comportamento dos dados experimentais em comparação com o modelo de Langmuir (ZHAO *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011). No entanto, o tratamento dos dados por intermédio da isoterma de Freundlich é válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas do adsorbato (ROBENS *et al.*, 1999).

2.6.4.3 Isoterma de Brunauer Emmet Teller (Isoterma de BET)

A teoria de BET foi desenvolvida para descrever a adsorção multicamada, quando nem a isoterma de Freundlich nem a isoterma de Langmuir podem ser

aplicadas adequadamente. Brunauer, Emmet e Teller (1938) propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção, assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir. Eles introduziram algumas hipóteses, nas quais se admite a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de formar sítios de adsorção quando há disposição de uma camada sobre a outra. Nessa teoria é descrito que não há limite no número de camadas que podem se acomodar na superfície. A imagem da Figura 10 mostra uma representação das múltiplas camadas descritas na isoterma de BET.

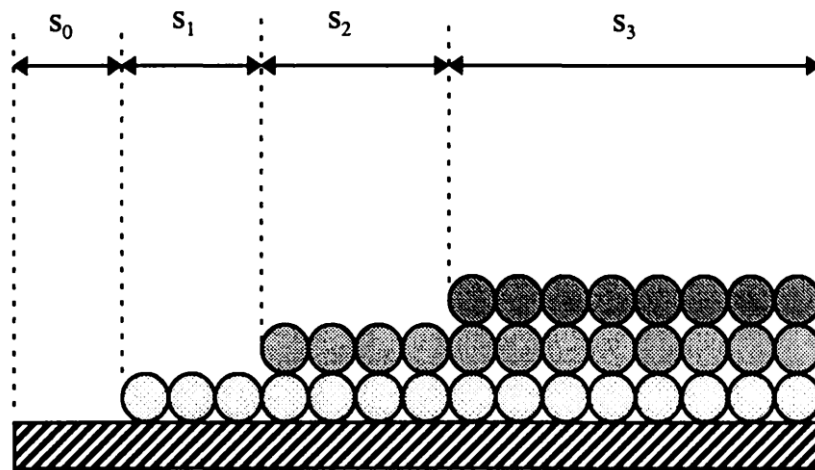


Figura 10: Múltiplas camadas na isoterma de BET (DO, 1998).

A teoria de BET, proposta originalmente para sistemas gás sólido, introduziu as seguintes hipóteses simplificadoras:

- Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos.
- Não consideração das forças horizontais entre uma molécula e suas moléculas vizinhas na mesma camada. Considera-se apenas as interações verticais entre o adsorvente e a molécula adsorvida.
- Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de declínio do potencial atrativo gerado na superfície.
- A entalpia (calor) de adsorção é igual à entalpia (calor) de condensação.

A teoria é expressa pela Equação 5:

$$V_a = \frac{V_m \cdot C_t \cdot P}{(P_0 - P) \cdot (1 + (C_t - 1) \frac{P}{P_0})} \quad (5)$$

Em que: C_t é a constante relacionada com o tamanho do poro, P é a pressão, P_0 é a pressão de saturação do gás, V_a é a quantidade do gás adsorvido (mL) e V_m é a capacidade máxima de adsorção na monocamada.

Pode ser representada na forma simplificada pela Equação 6:

$$C = e^{\left(\frac{q_1 - q_L}{R_L}\right)} \quad (6)$$

Sendo: C a concentração da espécie adsorvente, q_1 o calor de adsorção da primeira camada e q_L o calor de liquefação do gás adsorvente.

Pode ser ainda apresentada na forma linear, pela Equação 7:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (7)$$

Além da forma descrita na equação 7, foram identificadas cinco formas isotérmicas (BRUNAUER *et al.*, 1940) e estão mostradas na Figura 11. Do (1998) utiliza os cinco sistemas seguintes para tipificar às cinco classes de isothermas:

- Tipo I: adsorção de oxigênio no carvão a -183 °C.
- Tipo II: adsorção de azoto sobre catalisadores de ferro a -195 °C (muitos sólidos se enquadram neste tipo).
- Tipo III: adsorção de bromo sobre sílica-gel a 79 °C.
- Tipo IV: adsorção de benzeno sobre gel de óxido férrico a 50 °C.
- Tipo V: adsorção de água sobre carvão a 100 °C.

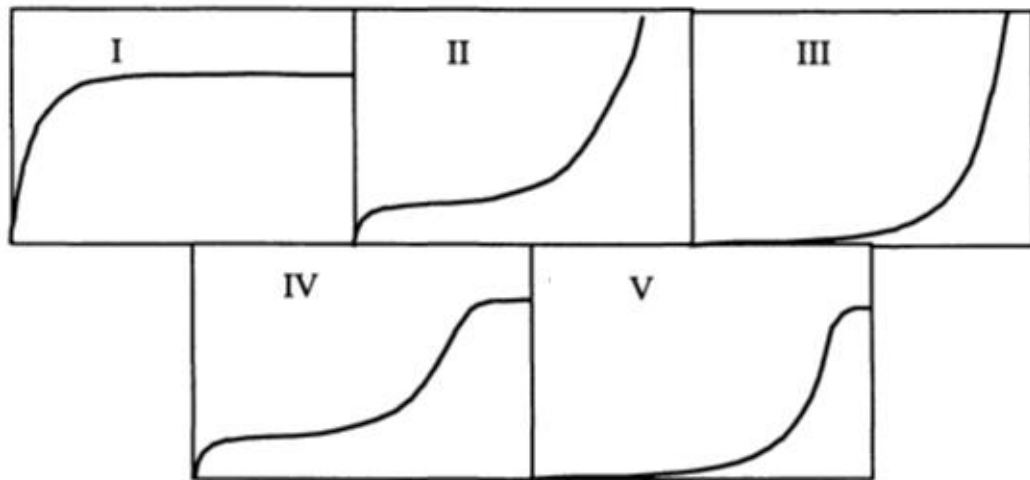


Figura 11: Isothermas de BET do tipo I ao tipo V.
Fonte: Adaptado de DO, 1998.

A isoterma de Tipo I descreve o tipo isotérmico de Langmuir (cobertura monocamada), típico de adsorção em sólidos microporosos, tais como a adsorção de oxigênio no carvão vegetal. O tipo II exemplifica o mecanismo de adsorção BET. O Tipo III é o tipo próprio de adsorção de água em carvão vegetal, em que a adsorção não é favorável à baixa pressão devido à natureza não polar (hidrofóbica) da superfície do carvão vegetal. Em pressões suficientemente elevadas, a adsorção deve-se à condensação capilar em mesoporos. Os tipos IV e V são os mesmos que os tipos II e III, com exceção que eles têm limite finito (DO, 1998).

As isothermas de BET, que foram descritas originalmente para adsorção de gases (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1940), podem ser utilizadas como uma extensão do modelo para aplicação em líquido-sólido da isoterma do tipo II, que está mostrada na Equação 8 (FOO; HAMEED, 1999):

$$q_e = q_m \cdot \left(\frac{K \cdot x}{1-x} \right) \cdot \left[\frac{1-(n+1) \cdot x^n + n \cdot x^{n+1}}{1+(K-1) \cdot x - K \cdot x^{n+1}} \right] \quad (8)$$

sendo: q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) a quantidade adsorvida de equilíbrio, q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) a adsorção máxima na monocamada, n o número de camadas, K a constante de equilíbrio de adsorção e $x = C_e / C_0$ a razão entre a concentração de equilíbrio e a concentração inicial máxima.

Vários autores têm utilizado a Equação 8 para descrever os dados experimentais para adsorção em nanomateriais de grafite (CARVALHO *et al.*, 2016; SCHEUFELE *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2014).

A Equação da isoterma tipo IV, adaptada para aplicação em líquido-sólido, está descrita na equação 9 (DO, 1998):

$$q_e = q_m \cdot \left(\frac{K \cdot \left(\frac{x}{C_m} \right)}{1 + \left(\frac{x}{C_m} \right)} \right) \cdot \left[\frac{1 - \left(n \cdot \frac{g}{2} - \frac{n}{2} \right) \cdot \left(\frac{x}{C_m} \right)^{(n-1)} - (n \cdot g + 1) n \cdot \left(\frac{x}{C_m} \right)^{(n)} + \left(d \cdot \frac{n}{2} + \frac{n}{2} \right) \cdot \left(\frac{x}{C_m} \right)^{(n+1)}}{(1 + (K-1) \cdot \frac{x}{C_m} + \left(K \cdot \frac{g}{2} - \frac{K}{2} \right) \cdot \left(\frac{x}{C_m} \right)^{(n)} - \left(K \cdot \frac{g}{2} + \frac{K}{2} \right) \cdot \left(\frac{x}{C_m} \right)^{(n-1)}} \right] \quad (9)$$

em que: q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a quantidade adsorvida de equilíbrio, q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a adsorção máxima na monocamada, d é o número de camadas, K é a constante de equilíbrio de adsorção e $x = C_e / C_0$ é a razão entre a concentração de equilíbrio e a concentração inicial máxima.

No intuito de elucidar inconsistências a respeito da aplicação do modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, originalmente para adsorção gasosa em 1938, dois recentes trabalhos destacam-se pela abordagem do modelo de BET a sistemas adsortivos em fase líquida: Os trabalhos de Scheufele *et al.* (2016) e o de Marbán (2016).

O modelo de equilíbrio de adsorção multicamadas em fase líquida baseado nos fundamentos de BET reproduziu com precisão as isotermas de adsorção e os perfis cinéticos de diferentes tipos de adsorção relatados na literatura e, especialmente, os materiais de carbono mesoporosos usados para adsorver compostos orgânicos em soluções aquosas. A base para a solução do modelo é a hipótese do estado pseudoestacionário para a adsorção de moléculas acumuladas em camadas sobre o adsorvente, o que implica que o controle do processo é exercido pela formação da primeira camada, condição na qual só é válida na ausência da resistência à difusão. Nesse sentido, o controle do processo de adsorção é exercido pela formação da primeira camada sobre a superfície do adsorvente (MARBÁN, 2016).

Um modelo fenomenológico para adsorção multicamada em fase líquida em batelada foi desenvolvido por SCHEUFELE *et al.* (2016) para avaliar as resistências

à difusão e às etapas que limitam a taxa de adsorção. Os resultados cinéticos e de equilíbrio termodinâmicos, segundo os pesquisadores, indicaram um comportamento de adsorção multicamada, em que dois processos de adsorção foram observados: (I) adsorção monocamada, com energia de ligação mais intensa como interações eletrostáticas e intermoleculares; (II) adsorção multicamada, relacionada com as elevadas concentrações de corantes e temperaturas, porém apresentando energias de interações menos intensas, como as forças de ligação de hidrogênio e de van der Waals.

2.6.6 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois dessa maneira pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção.

O mecanismo da adsorção de corantes sobre os adsorventes pode envolver as seguintes etapas (YAGUB *et al.*, 2014):

- difusão das moléculas de corante em solução para a superfície externa do sólido (adsorvente);
- adsorção nos sítios da superfície externa;
- difusão das moléculas da superfície para o interior do sólido até o sítio de adsorção; e
- adsorção das moléculas nos sítios ativos disponíveis na superfície interna.

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do corante e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do corante pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de equilíbrio, e então as concentrações de equilíbrio de soluções de concentrações iniciais mais elevadas são maiores no equilíbrio, para uma mesma quantidade de sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do corante, enquanto que a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante. A velocidade de adsorção de corantes pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração inicial, agitação,

tamanho das moléculas de adsorbato, distribuição do tamanho dos poros e da variabilidade do efluente (MORADI *et al.*, 2015).

Vários modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente. A utilização de modelos fenomenológicos de transferência de massa muitas vezes apresenta dificuldades para o ajuste do modelo matemático. Dessa forma, surge a necessidade do desenvolvimento de modelos matematicamente mais práticos, ou seja, modelos empíricos que descrevam os dados experimentais. Os modelos propostos devem proporcionar um bom ajuste aos dados experimentais e também perspectivas sobre os mecanismos de adsorção, ou seja, devem prever o comportamento do processo estudado, para que sejam determinados os parâmetros necessários, a fim de obter as condições de operação do sistema (LAZARIDIS; KARAPANTSIOS; GEORGANTAS, 2003). Dessa maneira, os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem são utilizados por diversos pesquisadores para descrever a adsorção em nanomateriais de grafite (LI *et al.*, 2012; XU; WANG; ZHU., 2012; FARGHALI *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2011; DU *et al.*, 2014, KIM *et al.*, 2015., MORADI *et al.*, 2015; CARVALHO *et al.*, 2016).

Os modelos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem assumem que a diferença entre a capacidade adsorativa em qualquer tempo e a capacidade adsorativa no equilíbrio é a força motriz da adsorção. E a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudoprimeira ordem, ou é o quadrado da força motriz, para o modelo de pseudossegunda ordem. Esses modelos assumem ainda que a adsorção é um processo de “falsa” ordem de reação química, e a taxa de adsorção pode ser determinada pelas equações de reação de primeira ordem, Equação 10, e de reação de segunda ordem, Equação 11, respectivamente (ROBENS *et al.*, 1999).

- modelo de pseudoprimeira ordem (Força motriz linear)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{eq} - q_t)$$

(10)

- modelo pseudossegunda ordem (Força motriz quadrática)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_{eq} - q_t)^2$$

(11)

sendo: K_1 o coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudoprimeira ordem (s^{-1}); K_2 coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudossegunda ordem ($g.(mg.s)^{-1}$); e q_{eq} e q_t representam a quantidade adsorvida de corante ($mg.g^{-1}$) no equilíbrio e no instante de tempo t , respectivamente.

2.6.7 Influência do pH

O estudo do pH é um dos fatores ambientais mais importante no estudo de adsorção dos corantes. Isso se deve à dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente e na química do corante na solução. Sendo assim, o pH muda a disposição do corante na solução e também a capacidade de adsorção (ÇELEKLI, 2009). Isso ocorre devido ao fato de o pH da solução afetar tanto a carga superficial do adsorvente quanto o grau de ionização de diferentes poluentes.

Por ser um fator de grande influência na adsorção de compostos orgânicos e, principalmente, de corantes, o pH da solução juntamente com o pH do potencial de carga zero - pH_{pcz} do adsorvente permitem prever a carga superficial deste, ou seja, a carga será positiva, se $pH < pH_{pcz}$, ou negativa, se $pH > pH_{pcz}$ (PEREIRA *et al.*, 2003). Quando o adsorbato é um corante, este pode, em meio aquoso, ter um caráter ácido ou básico. Dessa forma, conhecer pelo menos os grupos funcionais do corante é de grande importância para prever o pH do meio e, conseqüentemente, a eficiência na adsorção. Ion *et al.* (2011) estudaram a adsorção de fenol em nanoplaquetas de grafite esfoliado, tendo encontrado que a porcentagem adsorvida foi crescendo do pH 2 ao pH 6, sendo que atingiu os valores máximos e, então, decresceu novamente do pH 7 ao pH 11.

Ramesha *et al.* (2011) estudaram o grafeno e o óxido de grafeno esfoliado como um adsorvente de corantes aniônicos e catiônicos (azul de metileno, violeta metileno, rodamin B e laranja G). Para o óxido de grafeno a adsorção aumentou a eficiência da remoção para corantes catiônicos com aumento da carga negativa, as interações foram confirmadas por espectroscopia vibracional, no entanto para o corante aniônico a eficiência da remoção diminuiu com o aumento do pH devido à

presença de ácido do grupo carboxílico que dá densidade de carga negativa sobre o corante.

Carvalho *et al.* (2016) estudaram a adsorção do corante direto Indosol SFGL e do corante reativo Drimarex HFRL em nanoplaquetas de grafite, sendo que para ambos os corantes os valores da eficiência de remoção decresceram com o aumento do pH até o pH 10, quando voltou a subir discretamente.

Pereira *et al.* (2003) estudaram carvões básicos ($8,4 < \text{pH}_{\text{pcz}} < 10$) que foram postos em contato com soluções de pH 2, pH 7 e pH 12 de corantes reativos aniônicos e verificaram que para as soluções de pH ácido, o adsorvente reteve o corante mais eficientemente. Por outro lado, em pH básico, a adsorção foi prejudicada, pois, neste caso, existem forças de repulsão eletrostáticas entre o corante e a superfície negativa do carvão.

Li *et al.* (2013) estudaram o pH de remoção do corante azul de metileno em carvão ativado, em óxido de grafeno e em nanotubos de carbono. Verificaram que a eficiência de remoção do corante cresceu com o decréscimo do pH estudado. Avaliaram o pH na faixa de 2 a 9, e os resultados mostraram que os três adsorventes têm o pH_{pcz} negativo e que as superfícies carregadas negativamente podem melhorar as propriedades adsorptivas dos adsorventes por intermédio das forças de atração eletrostáticas.

2.6.8 Estudo termodinâmico

Outro fator que exerce uma grande influência nos estudos de adsorção é a temperatura, pois ela interfere nas relações de equilíbrio. Em nível microscópico, a temperatura não só afeta a agitação molecular do sistema, como também interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e, também, entre o adsorbato e o adsorvente (ROUQUEIROL *et al.*, 2013).

O que geralmente ocorre é que altas temperaturas aumentam significativamente a mobilidade dos grandes íons formados pela hidrólise do corante (PEREIRA *et al.*, 2003). Assim, dependendo do tipo de adsorvente, observa-se que os processos de remoção de corante são influenciados positiva ou negativamente pelo aumento da temperatura. Tan, Hameed e Ahamed. (2007) mostraram a

influência positiva do aumento da temperatura na eficiência do processo de adsorção que foi o resultado da maior mobilidade do corante com a temperatura. Se por um lado o aumento da temperatura propiciou um aumento da mobilidade do corante e a possibilidade de mais moléculas atingirem o patamar energético necessário para a interação com o sítio ativo, por outro lado, promoveu um efeito de uma espécie de aumento dos canais do adsorvente, tendo, como consequência, a diminuição das resistências difusionais da molécula de corante.

A influência da temperatura deve ser estudada para cada caso em particular. Pois não há uma regra que possa explicar, sem exceções, o mecanismo de retenção de corantes, uma vez que outros fatores, tais como o pH, a solubilidade, o tamanho do corante, além das próprias características texturais e químicas da superfície adsorvente, são influenciadas pela temperatura (LIU et al., 2011).

A temperatura pode ser usada na identificação do mecanismo predominante no processo de adsorção. Para fazer essa análise, é necessário dispor de dados de equilíbrio da adsorção em diferentes temperaturas, e, assim, podem-se obter as propriedades termodinâmicas (ΔG , ΔH , ΔS).

Para determinação do comportamento termodinâmico da adsorção, devem-se definir as grandezas ΔH , ΔS e ΔG . Essas grandezas, por sua vez, indicarão se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico. E, ainda, a partir das análises dos valores obtidos em função da cobertura do adsorbato sobre o adsorvente, podem-se obter informações a respeito da heterogeneidade do adsorvente (ROUQUEIROL et al. 2015).

2.6.8.1 Propriedades termodinâmicas

Podem-se considerar parâmetros termodinâmicos como entropia e energia livre de Gibbs para a determinação da espontaneidade da reação, uma vez que valores negativos da Energia Livre de Gibbs indicam espontaneidade no processo adsorptivo. Assim sendo, a adsorção de íons pode ser resumida como um processo reversível em um sistema heterogêneo (ROBENS et al, 1999).

Determinando-se o valor da constante de equilíbrio de adsorção K , pode-se determinar o valor de ΔG^0 pela Equação 12, apresentada a seguir (HAN *et al.*, 2005):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (12)$$

Quando são conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas, pode-se construir o gráfico ΔG versus ΔT , e, dessa forma, podem-se determinar os valores de ΔH e ΔS , pela inclinação e pela interseção da reta com o eixo das ordenadas, conforme a Equação 13 (HAN *et al.*, 2005):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (13)$$

em que: ΔG é a energia livre de Gibbs, ΔH é a entalpia de adsorção, T é a temperatura, ΔS é a entropia, K é a constante de equilíbrio de adsorção e R (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) é a constante dos gases ideais. Substituindo a Equação 12 na Equação 13, tem-se a equação de Van't Hoff, Equação 14 :

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (14)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais empregados como adsorventes nesta pesquisa, os adsorbatos que foram avaliados, bem como a metodologia empregada nas caracterizações dos adsorventes, no planejamento fatorial, nos ensaios de equilíbrios e nas cinéticas de adsorção.

3.1 ADSORVENTE

Foram avaliados os potenciais de adsorção das nanofolhas de grafite xGnP® - NG, do óxido de grafeno – GO e do óxido de grafeno reduzido - RGO. As NG foram adquiridas da XG Science, cuja ficha técnica encontra-se nos anexos 1a e 1b. Após os experimentos iniciais de adsorção, novos experimentos foram realizados para verificar o potencial de reutilização das NG.

Sintetizou-se também óxido de grafeno (GO) a partir do grafite comercial (SIGMA ALDRICH), e desse realizou-se a redução para obtenção do óxido de grafeno reduzido (RGO).

3.1.1 Nanofolhas de grafite xGnP® - NG

O material utilizado como adsorvente inicialmente foram as nanofolhas de grafite xGnP® - NG. Os estudos foram realizados com o material adquirido comercialmente que consiste em nanofolhas de grafite, o qual segundo o fabricante, são representadas por pequenas placas empilhadas de grafeno, ou por várias folhas de grafeno, na ordem 1 a 15 nanômetros de espessura com diâmetros que variam de submicrômetros a 100 micrômetros.

Estes representam uma nova classe de nanopartículas com propriedades multifuncionais. São comercializados na forma de pó a granel que apresentam como características, quanto à aparência física, uma coloração preta, com teor de oxigênio que varia com o tamanho da partícula, mas se apresentam em uma faixa de 3 a 4% (XG SCIENCES, 2015).

3.1.2 – Procedimento para reutilização das nanofolhas grafite xGnP® - NG

O resíduo da adsorção (NG mais mistura de corantes), após utilização para adsorção dos corantes, foi deixado ao ar livre para evaporação da fase líquida. Após a evaporação, o resíduo foi lavado adicionando-se água destilada, aproximadamente 50 mL, até não se observar mais coloração residual escoando. O material recuperado foi deixado ao ar livre para secar novamente e, posteriormente, levado à estufa a 100 °C por 30 min para completar a secagem. As NG, então, foram caracterizadas e reutilizadas como adsorvente.

3.1.3 Síntese do óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (RGO)

O grafeno foi sintetizado a partir do grafite comercializado pela SIGMA ALDRICH e preparados em duas etapas: a oxidação para obtenção do óxido de grafeno e posterior redução.

3.1.3.1 Preparação do óxido de grafeno (GO)

Foi produzido a partir do grafite utilizando o método de Hummers modificado (HUMMER; OFFEMAN, 1958) adaptado de Rong *et al.* 2015. Para essa síntese, foram adicionados em um béquer de 500 mL, 15,0 g de permanganato de potássio P.A e 5,00 g de grafite em pó. Em seguida, a mistura foi colocada em um banho de gelo para a adição gota a gota de ácido sulfúrico concentrado (98 %, 100 mL) sob agitação constante e vigorosa durante 1 h. Após o tempo de 1 h, ocorreu espontaneamente a transformação para uma pasta de cor preta. A solução foi retirada do banho de gelo e foram adicionados 500 mL de água destilada em agitação vigorosa. Essa solução foi colocada em um banho de glicerina, 98 °C, e deixada por mais 2h, sob agitação constante até a obtenção de um líquido de cor amarelo escuro. A mistura final foi centrifugada e lavada com água para a remoção do resíduo ácido.

3.1.3.1 Preparação do óxido de grafeno reduzido (RGO)

Para a redução foi utilizado o método adaptado de Zang, 2009. A partir da redução de 1 g de óxido de grafeno com 10 g de ácido ascórbico em 50 mL de água

destilada, sob agitação constante durante 7h, à temperatura de 70 °C. A solução resultante foi posteriormente utilizada para as caracterizações.

3.1.4 Caracterização

A fim de obter-se as características texturais e morfológicas dos materiais, foram realizadas as caracterizações descritas a seguir.

3.1.4.1 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

Uma das caracterizações mais importantes nos processos de adsorção são aquelas que envolvem o estudo do pH por meio da determinação do ponto de carga zero. A influência do pH em processos de adsorção afeta as cargas superficiais do adsorvente, e o pH_{pcz} é um parâmetro que indica o valor do pH, no qual o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas.

Para determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente, foram colocados em contato 0,05 g do adsorvente com 20 mL da solução de cloreto de sódio ($NaCl - 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), sob 9 diferentes condições de pH inicial (2,3,4,5,6,7,8,9 e 10). O pH inicial foi ajustado, utilizando-se soluções de ácido clorídrico ($HCl - 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($NaOH - 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Deixou-se sob agitação por 24h até que se atingisse as condições de equilíbrio. Posteriormente foram medidos os valores finais de pH. As condições dos testes foram: agitação de 150 rpm em mesa agitadora orbital marca Marconi, a uma temperatura de 26 °C.

3.1.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das NG foram feitas utilizando-se um Tecnai 20 (Sphera, Fei Co.). O microscópio foi operado a 200 kV, com um filamento LaB6. Uma grelha revestida de carbono foi utilizada para deposição de amostras.

3.1.4.3 Microscopia Raman

As medições de espectroscopia Raman foram realizadas no CETENE, usando para excitação o comprimento de onda 532 nm de um LASER de estado sólido e potência menor que 0,5 mW. Em cada amostra foi realizada a medida de três espectros individuais em pontos aleatórios. Cada espectro foi obtido com acumulações de 30 s usando uma lente de 100 e uma grade de 600 linhas mm^{-1} . A potência do Laser baixa foi usada em todas as medidas.

3.1.4.4 Análise de área específica – caracterização textural

As análises da área específica e do volume poroso por adsorção de nitrogênio foram realizadas no CETENE e no Departamento de Engenharia Química da UFPE, com o BET Micromeritics ASAP 2420. As amostras foram desgaseificadas durante 12 horas a 195 °C a vácuo. A área de superfície foi calculada seguindo-se o método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3.1.4.5 Difratometria de Raio X

De maneira geral, a identificação das fases cristalinas foi realizada a partir da Difratometria de Raios X (DRX) no equipamento com marca Bruker (D8 advance). As análises foram realizadas com uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$) no intervalo angular de 2 a 80°. A fase cristalina foi identificada por comparação com os padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), para o grafeno (PDF – 75 – 1621) (HU, 2005). A equação Scherrer (SCHERRER; 1918) foi utilizada na determinação do tamanho das partículas de grafeno na forma de pó. Essa equação, em difração de raios X e cristalografia, é uma fórmula que relaciona o tamanho de partículas submicrométricas, ou cristalitos, em um sólido com o alargamento de um pico num padrão de difração. A equação de Scherrer pode ser escrita como mostrada na equação 15:

$$\tau = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (15)$$

Onde: τ é a dimensão média dos domínios ordenados (cristalinos), que pode ser menor ou igual ao tamanho do grão; K é um fator de forma adimensional, com um valor próximo à unidade ($\sim 0,9$), mas varia com a forma real do cristalito; λ é o comprimento de onda dos raios X; β é a linha que se alarga a meia altura da intensidade máxima (FWHM), em radianos; θ é o ângulo de Bragg (em graus). Essa caracterização foi realizada no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.1.4.6- Microscopia de Força Atômica (AFM)

A caracterização de grafeno também foi realizada por microscopia de força atômica (AFM) com um *Molecular Imaging PicoPlus*, operado em modo intermitente, usando-se pontas de silício NSG11 (NT-MDT). Para preparação da amostra, dispersões grafeno/clorofórmio foram agitadas em ultrassom por 30min. Posteriormente, uma gotícula da dispersão foi isolada na ponta de uma pipeta (~ 10 mL), e posicionada próxima ao substrato (mica clivada). Utilizando uma pistola de ar comprimido, a gotícula foi pulverizada e depositada no substrato. A amostra foi então colocada em uma estufa a 70 °C por 2h para evaporação do clorofórmio. Com esse procedimento, folhas isoladas de grafite/grafeno puderam ser analisadas na superfície extremamente plana de mica clivada.

3.2 – ADSORBATO

Quatro corantes aniônicos foram avaliados como adsorbato individualmente. Para a realização dos ensaios experimentais foram preparadas soluções padrões de 1000 mg.L⁻¹ de cada um dos corantes, e, a partir dela, preparou-se as soluções utilizadas nos experimentos. A partir da solução padrão, preparou-se soluções de 100 mg.L⁻¹ dos corantes DA, VD CH e EA, fez-se uma varredura para encontrar o comprimento de onda de máxima absorção. Em seguida, preparou-se os padrões (1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80 e 100 mg/L) para obtenção de uma curva analítica.

3.2.1 – Avaliação do efeito do pH

Para a avaliação do efeito do pH, utilizaram-se as condições da metodologia empregada por Kim *et. al.*(2014) em um estudo que verificou a influência do pH na eficiência da remoção do corante. A faixa de pH variou de 1,0 a 12,0, e para os ajustes foram utilizados HCl 0,01 M e NaOH 0,1 M. Alíquotas de 100 mL do corante foram então preparadas a 50 mL.g⁻¹ e ajustadas para o pH em questão, para que, assim, fossem colocadas em contato com a massa correspondente de grafeno, utilizando-se *erlenmeyers* (125 ml) em uma agitação de 150 rpm por 120 min. Para as análises das concentrações residuais, as amostras foram filtradas (filtro hidrofílico 0,22 µm) com o auxílio de seringas descartáveis. Posteriormente, foram feitas as leituras no espectrofotômetro UV/VIS.

3.3. Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial objetivou avaliar a influência das variáveis independentes (massa do adsorvente, concentração do corante e tempo) sobre a variável resposta (quantidade adsorvida), a fim de determinar as melhores condições de trabalho para avaliações futuras sobre o processo. Sendo assim, foi aplicado um planejamento fatorial 2³, que consiste em 8 corridas com duas réplicas, com duplicata do ponto central, totalizando 20 amostras.

No planejamento experimental em questão, as variáveis foram organizadas de modo que as variáveis independentes foram variadas dos níveis mais altos (+) até os níveis mais baixos (-) para cada corrida (realizadas com cada um dos corantes). As variáveis de entrada para a matriz do planejamento experimental, foram: massa do adsorvente (g), concentração do corante (mg.L⁻¹) e tempo (h). Os valores para os níveis avaliados para os corantes DA, VD e EA estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Planejamento fatorial 2^3 para os corantes DA, VD e EA

Variáveis independentes	Nível (-1)	Nível (+1)
Massa do adsorvente (g)	0,01	0,2
Concentração do corante (mg.L ⁻¹)	5	100
Tempo (h)	2	6

Para o corante CH os níveis do planejamento fatorial 2^3 estudados foram os mostrados na Tabela 5 pois o limite de detecção do equipamento (Spectroquant® UV/VIS modelo Pharo 300, marca MERCK) só permitiu a leitura até 50 mg.L⁻¹.

Tabela 5: Planejamento fatorial 2^3 para o corante CH

Variáveis independentes	Nível (-1)	Nível (+1)
Massa do adsorvente (g)	0,01	0,2
Concentração do corante (mg.L ⁻¹)	5	50
Tempo (h)	2	6

A variável resposta, ou variável dependente, corresponde à quantidade adsorvida (mg.g⁻¹) do corante no adsorvente, representada pela Equação 16:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (16)$$

Na qual: q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g⁻¹), C_0 corresponde à concentração inicial do corante (mg.L⁻¹), C_e é a concentração do corante no equilíbrio (mg.L⁻¹), V é o volume da solução do corante (L) e m é a massa do adsorvente (g).

3.4. ENSAIO DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, e para a compreensão das etapas do processo de adsorção foi realizado o estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico de adsorção.

3.4.1. Cinética de adsorção

As cinéticas de adsorção dos corantes foram realizadas por ensaio de adsorção em batelada, por meio da adição de 0,01 g do adsorvente a 100 mL da solução aquosa do corante com concentração de 100 mg.L^{-1} (50 mg.L^{-1} para o corante CH). A massa do adsorvente bem como a concentração dos corantes foram escolhidas com base nos resultados obtidos pelo planejamento experimental. O pH das soluções foi ajustado para 3,5, valor escolhido após o resultado do pH_{pcz} , utilizando-se uma solução de ácido clorídrico ($\text{HCl} - 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). As misturas foram mantidas sob agitação constante de 150 rpm em um *shaker* da marca Marconi (MA – 420), em uma temperatura de 26°C , no tempo de 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 60, 90, 120, 240 e 360min. Foram filtradas utilizando-se uma seringa com filtro de membrana PTFE hidrofóbico de $0,22 \mu\text{m}$ de poros, e as concentrações do corante foram determinadas por espectrofotometria molecular na região UV – visível no equipamento Spectroquant® Pharo 300, no comprimento de onda 525 nm para o DR, 506 nm VD, 517 nm para EA e 389 nm para o CH. Os ensaios foram realizados em triplicata, utilizando-se a média desses valores. Ressalta-se que, previamente, foi verificada a variação do comprimento de onda do pico máximo em função do pH.

3.4.2 Isoterma de Adsorção

As isotermas de adsorção dos corantes foram obtidas por ensaio de adsorção em batelada. Submeteu-se 100 mL da solução dos corantes DA, VD e EA, com concentrações iniciais de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80 e 100 mg.L^{-1} , ao contato de 0,01 g do adsorvente. Já para o corante CH, devido ao limite de detecção do equipamento, foram analisados os seguintes pontos: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50. A agitação de 150 rpm foi mantida a 26°C por um período de 2h, utilizando-se o *shaker* da marca Marconi (MA – 420). O pH das soluções foi ajustado para 3,5 utilizando-se uma solução de ácido clorídrico ($\text{HCl} - 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Após o equilíbrio, as soluções foram filtradas utilizando-se uma seringa com filtro de membrana PTFE hidrofóbico de $0,22 \mu\text{m}$ de poros, e as concentrações do corante foram determinadas por espectrofotometria molecular na região UV – visível no equipamento Spectroquant® Pharo 300, nos comprimentos de onda de 525 nm para

o DA, 506 nm VD, 517 nm para EA e 389 nm para o CH . Os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando-se a média desses valores.

3.5 Equilíbrio termodinâmico

Para o estudo termodinâmico, os experimentos foram realizados em duplicata, nas mesmas condições experimentais anteriormente aplicadas no equilíbrio de adsorção, sob variação de temperatura (26 °C, 38 °C e 45 °C) e agitação constante (150 rpm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão descritos os resultados obtidos das caracterizações dos materiais empregados como adsorventes, e das avaliações experimentais do planejamento fatorial, das cinéticas e dos equilíbrios e nas cinéticas de adsorção.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Ponto de carga zero

A determinação do ponto de carga zero se fez por intermédio da construção do gráfico pH final *versus* pH inicial, a partir do qual o valor pôde ser estimado conforme mostrado na Figura 12:

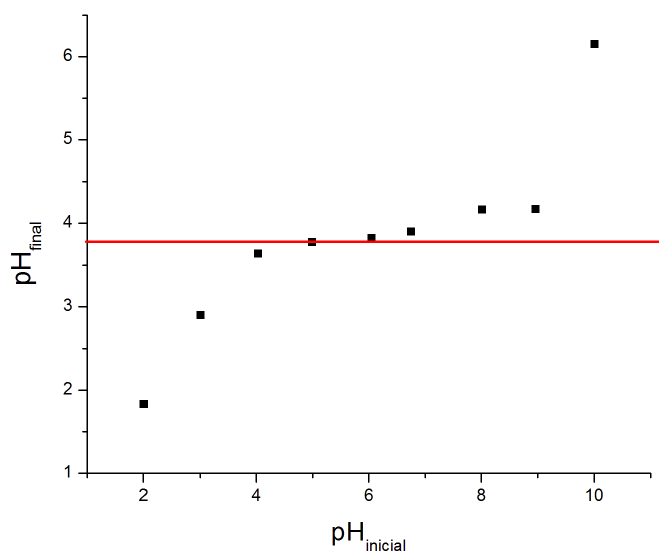


Figura 12: Ponto de carga zero nanofolhas de grafite xGnP®

De acordo com o gráfico, verifica-se que, em valores de pH constantes, ou seja, quando o sistema alcança o equilíbrio, as NG comportam-se como um tampão, e isto ocorre em um pH final entre 3,6 a 3,9. O ponto de carga zero foi determinado realizando-se uma média aritmética desses valores, obtendo-se o valor de 3,78, indicando então o pH_{pcz} das NG.

Com esse resultado, verifica-se que em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ a superfície das NG ficam carregadas positivamente, favorecendo a adsorção de corantes aniônicos (RAMESHA *et al.*, 2011), como é o caso dos corantes em estudo. Em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, a superfície do sólido fica carregada negativamente, favorecendo a adsorção de compostos catiônicos (MORADI *et al.*, 2015).

4.1.2 Difratometria de raio X

A Figura 13 apresenta o difratograma de raio X da amostra das NG.

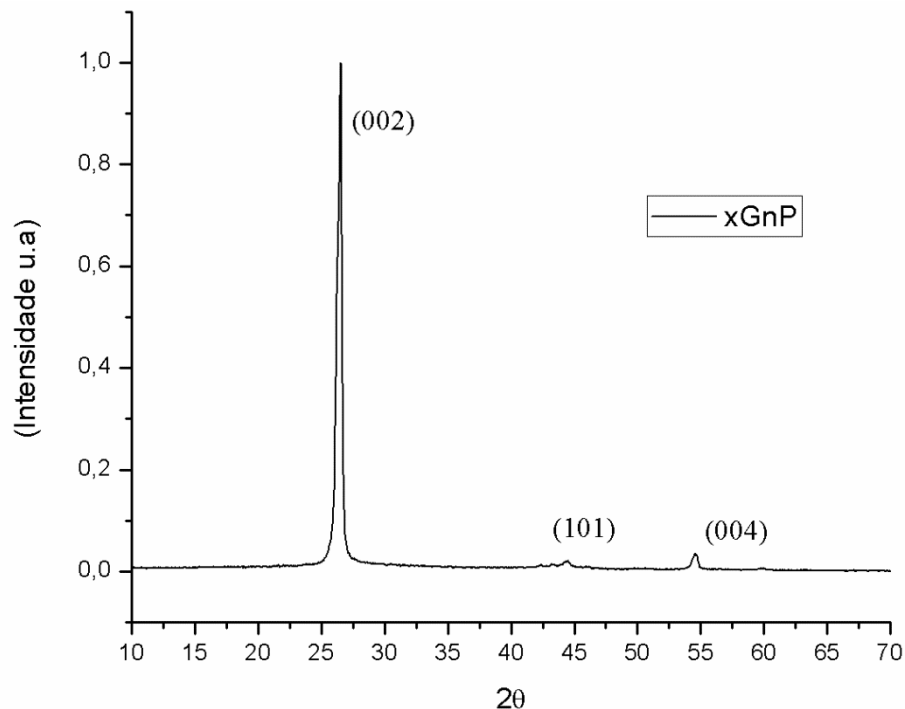


Figura 13: Difrátograma de raio X da amostra das NG.

Observa-se, por meio dos picos em 2θ iguais a $26,5^\circ$ e $54,6^\circ$, planos de difração (002) e (004), referentes aos planos basais (perpendiculares ao eixo c) do grafeno, além do plano (101) em $44,5^\circ$ (MU *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2008; HU, 2005). Todos esses picos são característicos de grafite tridimensional. O plano (002) é bastante estreito e intenso. De modo simples, estimou-se através da equação de Scherrer (LANGFORD; WILSON, 1978) utilizando $K = 0,9$, $\beta = 0,3^\circ$, e $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ tratar-se de cristalitos com mais de 25 nm, possuindo, portanto, mais de 60 folhas de grafeno empilhadas. As NG utilizadas nos ensaios de reuso, Figura 14,

apresentaram um espectro idêntico ao das NG mostrado na Figura 13, indicando que não houve modificação na estrutura cristalina do material.

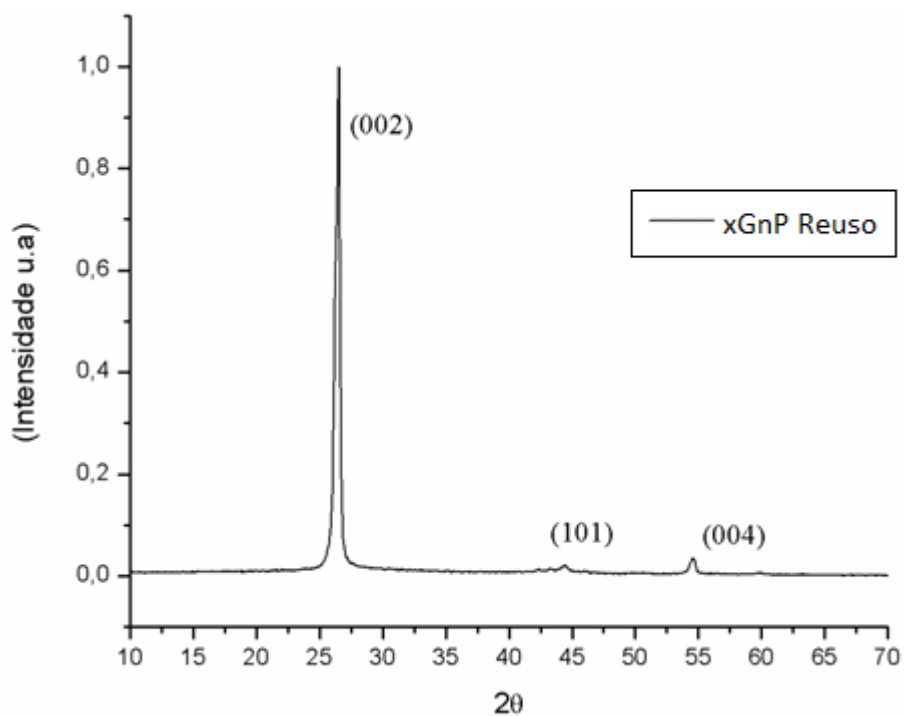


Figura 14: Difratoograma de raio X da amostra das NG

A Figura 15 mostra o difratograma de raio X do óxido de grafeno (GO):

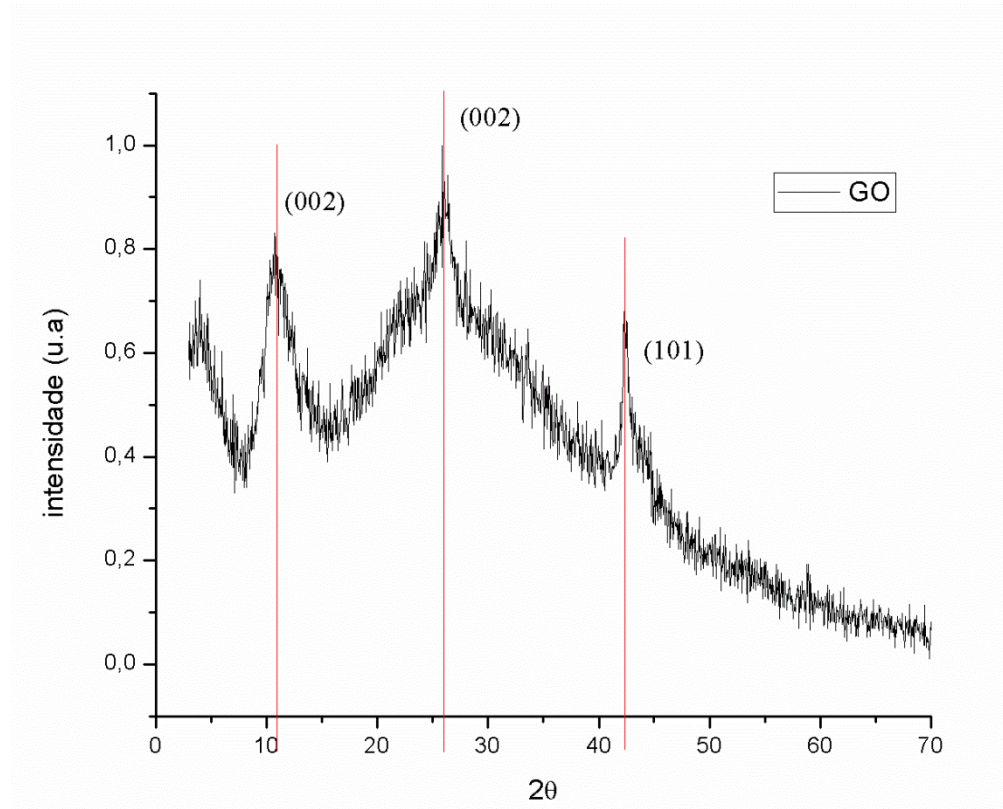


Figura 15 : Difratoograma de raio X da amostra de óxido de grafeno (GO).

Verifica-se a presença de uma banda amorfa, característica de grafeno monocamada (MU *et al.*, 2013), no entanto, percebe-se a presença de pequenos picos. O pico em 26,5° permanece presente, sugerindo que o processo de tratamento ácido não foi suficiente para oxidar 100% da estrutura gráfitica. Observa-se o deslocamento do plano (002) para ângulos pequenos, uma característica do processo de intercalação de grupos funcionais nas folhas do grafeno. Esse deslocamento mostra que existe um incremento na distância interplanar do grafite. O pico também referente ao plano (002) em 11°, por exemplo, é característico de distâncias interplanares da ordem de 0,8 nm (CUI *et al.*, 2011). Essa distância é bem superior a separação característica das camadas de grafeno em um material gráfitico que é de 0,344 nm. Esses resultados estão de acordo com outros estudos para obtenção do óxido de grafeno, em que, durante o processo oxidativo, ocorre a formação de ácido carboxílico, grupos fenólicos e hidroxila entre as camadas gráficas (ALEMANY *et al.*, 2009).

A Figura 16 mostra o difratograma do óxido de grafeno reduzido (RGO).

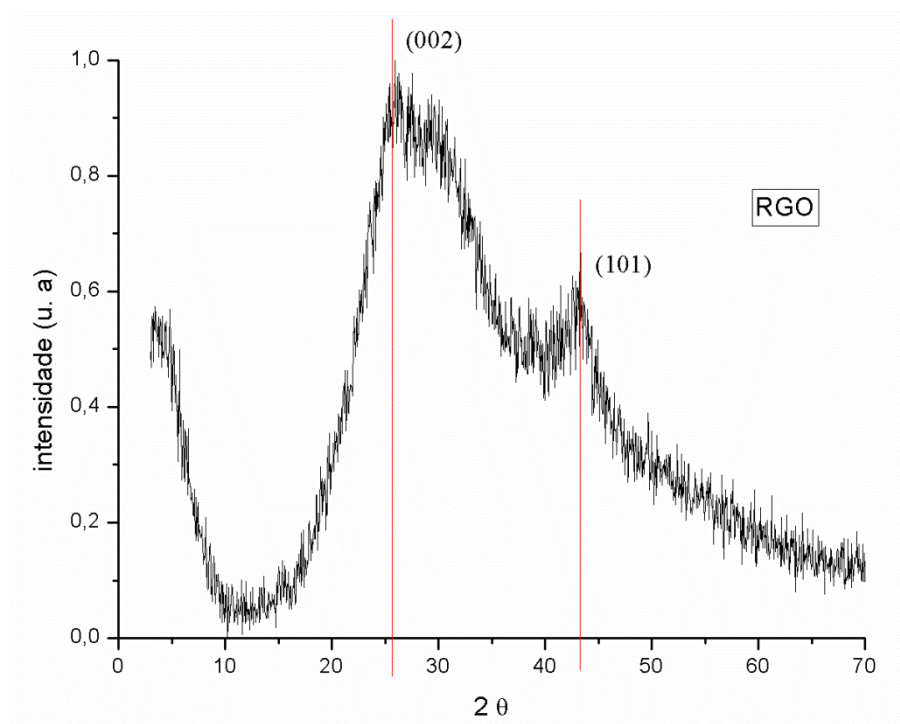


Figura 16: Difratoograma de raio X da amostra de óxido de grafeno reduzido

A Figura 16 mostra o difratograma do óxido de grafeno reduzido (RGO). Pode-se verificar que o pico em 11° desapareceu, o que confirma o sucesso do processo de redução. A ausência do pico sugere que a grande maioria dos grupos funcionais de oxigênio, que aumentavam a distância interplanar das camadas gráficas, não está mais presente (CUI *et al.*, 2011). É possível perceber que há um grande alargamento do pico referente ao plano (002) em 26° , além de uma clara diminuição de sua intensidade (pode-se comparar com o plano remanescente (101)). Há, portanto, uma clara indicação da ausência da estrutura tridimensional do grafite, possivelmente devido à uma significativa redução no número de camadas gráficas. De modo simples, estimou-se, através da equação de Scherrer (Equação 15) (LANGFORD ; WILSON, 1978), utilizando $K = 0,9$, $\beta = 5^\circ$, e $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, tratar-se de cristalitos com menos de 2 nm, possuindo, portanto, menos de 6 folhas de grafeno empilhadas.

4.1.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é frequentemente utilizada como uma das principais ferramentas de caracterização para identificar materiais de carbono, fornecendo informações sobre a desordem da rede cristalina bem como o tipo de estrutura do

material. Os espectros Raman de todos os sistemas de carbono têm um conjunto bastante simples de picos. As características principais de tais espectros são dois picos distintos, denominados pico D ($\sim 1360\text{ cm}^{-1}$) e o pico G ($\sim 1560\text{ cm}^{-1}$), além de poucos outros harmônicos de segunda ordem (FERRARI *et al.*, 2006; MEYER *et al.*, 2006). O pico G é devido ao movimento de estiramento das ligações sp^2 entre os átomos de carbono do plano 2D basal, o que reflete a estrutura cristalina planar dos materiais grafite/grafeno. O pico D é devido ao espalhamento Raman induzido por fônons na zona de descontinuidades, que reflete estruturas desordenadas. Tais estruturas desordenadas incluem defeitos, arestas, limites de cristais, quebra de simetria, etc. A harmônica de segunda ordem mais proeminente, em torno de 2700 cm^{-1} , é chamada de pico G', ou 2D. Esse pico reflete a estrutura de empilhamento das folhas de grafeno ao longo do eixo c (perpendicular). Tal estrutura inclui o número de camadas e graus de cristalinidade. Sabe-se que o grafeno de camada única tem um único pico 2D simétrico, uma vez que existe apenas um possível processo de espalhamento. Quando o número de camadas aumenta, tipicamente em 10 camadas ou mais, as curvas de pico 2D mostram um alargamento inicial (formação de um abaulamento) e um descolamento do máximo do pico para comprimentos de onda maiores, exibindo praticamente o mesmo formato do pico 2D de grafite (FERRARI, 2007). Isso é o que pode ser visto a partir do espectro da Figura 17 para o material NG xGnP®.

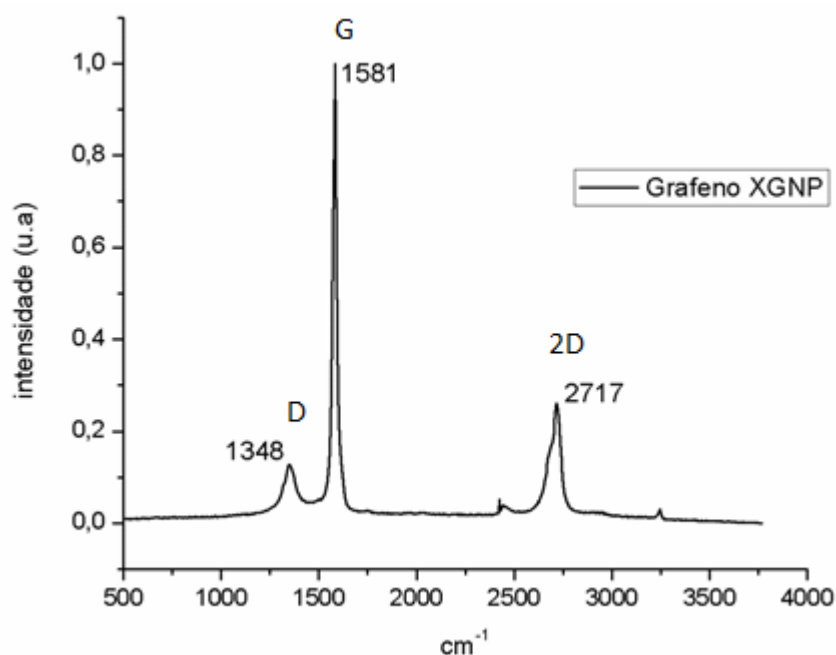


Figura 17: Espectro Raman das NG

Essa observação é confirmada a partir da literatura (XIANG e DRZAL, 2011) e das imagens de AFM e TEM. Nota-se que não houve grande variação no espectro desse material quando comparado as NG reutilizadas. (Figura 18).

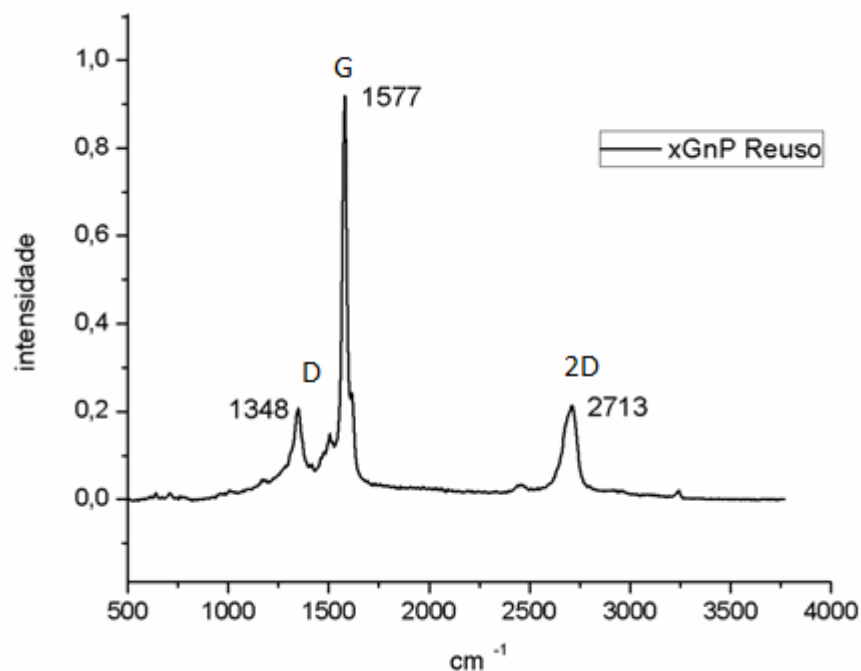


Figura 18: Espectro Raman das NG para reuso

O fato de não haver modificação no espectro demonstra sua estabilidade estrutural após aplicação como adsorvente. Percebeu-se apenas um pequeno aumento no pico D, que pode indicar um leve aumento no número de defeitos.

Na Figura 20 está mostrado o espectro Raman para o Óxido de Grafeno:

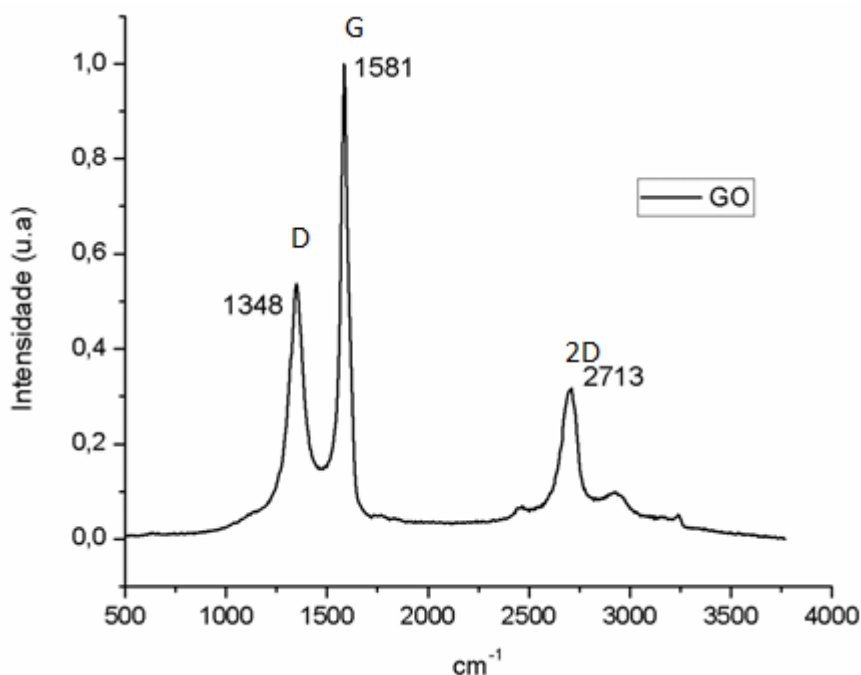


Figura 19: Espectro Raman Óxido de Grafeno

Para materiais oxidados, o proeminente pico D (pequeno no grafeno xGnP®) é atribuído à presença de vibrações de carbono sp^3 no plano grafítico basal. Várias formas de defeitos, que podem incluir ácidos carboxílicos residuais, epóxios ou cetonas, podem causar distorções da rede, aumentando a intensidade da banda D. A intensidade do pico 2D com respeito aos picos D e G é muito pequena, provavelmente devido ao distúrbio estrutural discutido. A ausência de qualquer ombro proeminente no pico 2D, além de uma pequena mudança para comprimento de onda mais baixos em comparação com a amostra das NG, indica que somente pouquíssimas camadas de grafeno (óxido) estão presentes na solução (FERRARI *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2013).

Na Figura 20 está mostrado o espectro Raman para o óxido de grafeno reduzido:

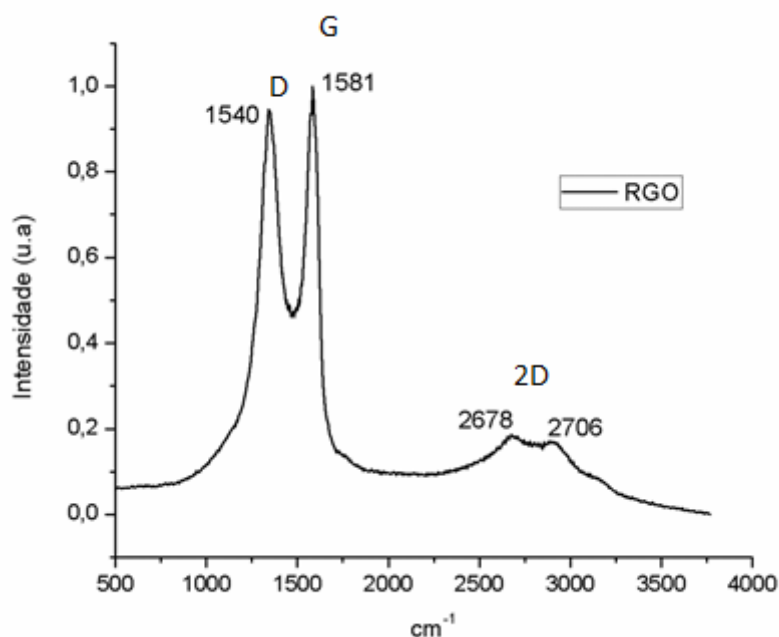


Figura 20: Espectro Raman Óxido de Grafeno Reduzido

Para o grafeno reduzido, percebe-se um aumento ainda maior na intensidade do pico D, provavelmente devido ao ataque químico durante o processo de redução. Devido à baixa intensidade e amplitude, só é possível identificar traços do pico 2D. Tais espectros, estão em conformidade com pesquisas recentes que listam o espectro Raman para grafite/ grafeno, dependendo da via de síntese do grafeno (GHISLANDI *et al.*, 2015).

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

As imagens de TEM mostram que as nanofolhas de grafeno XGNP® estão, em sua grande maioria, empilhadas ou dobradas umas sobre as outras. As dimensões da área lateral (diâmetro médio) das amostras analisadas (~20) variam em torno de 1-2 μm . Essas medidas estão bem abaixo dos 25 μm especificados na ficha técnica. Na Figura 22 é possível observar a morfologia do material.

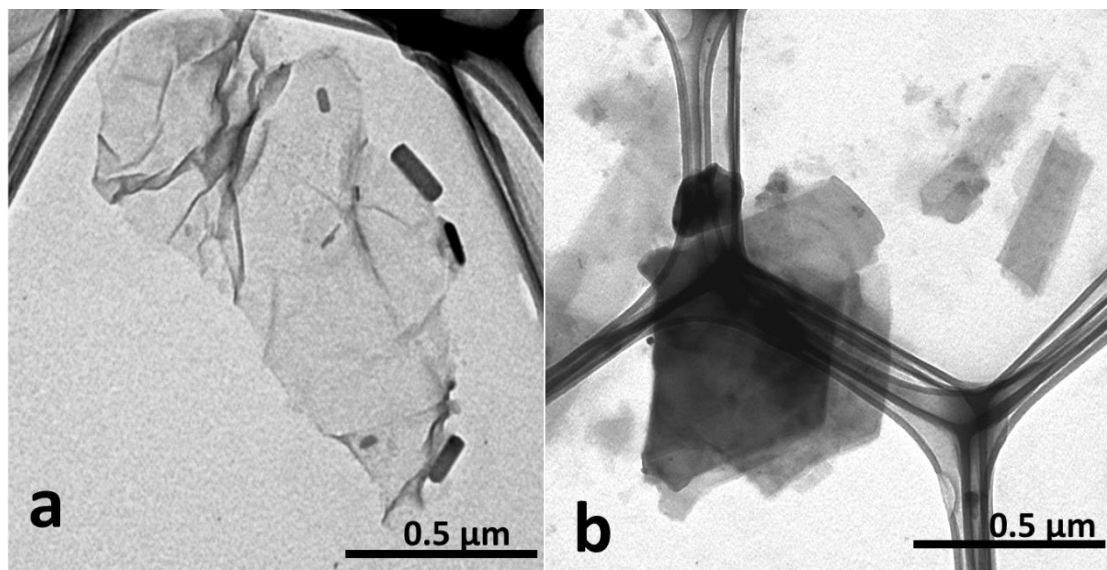


Figura 21: Imagem de TEM, mostrando algumas nanofolhas de grafeno empilhadas. As escalas correspondem à 0.5 μm.

As morfologias para o Óxido de Grafeno estão ilustradas na Figura 23 (a,b):

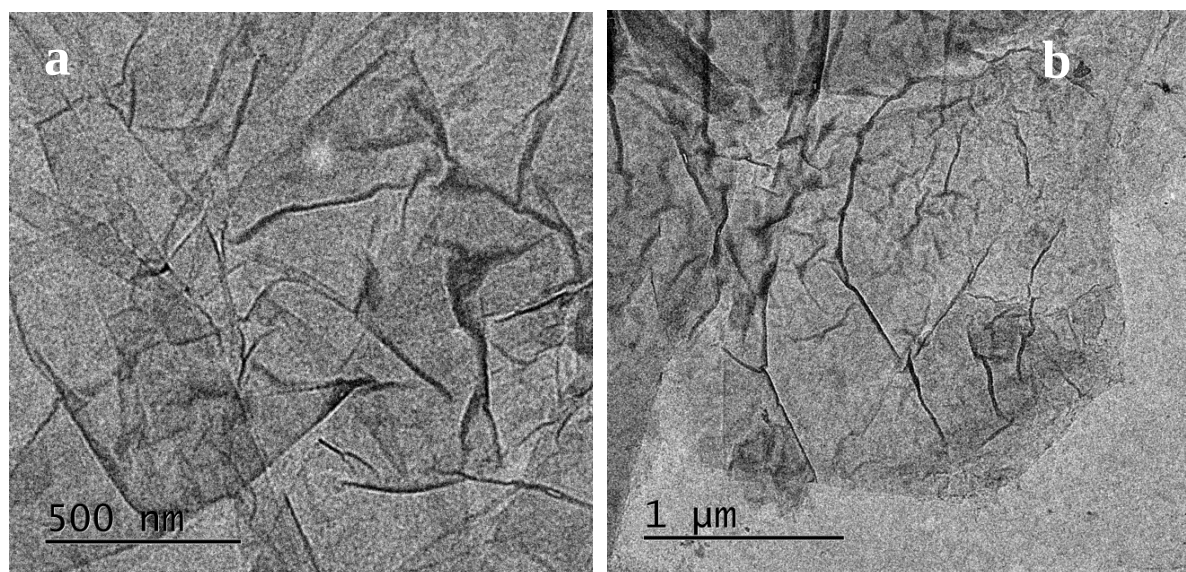


Figura 22 :Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a, b) Óxido de grafeno (GO)

Observa-se que o óxido de grafeno apresentou a morfologia de folhas finas com aparência rugosa e/ou com dobras.

As morfologias para o óxido de grafeno reduzido estão ilustradas na Figura 26 (a,b)

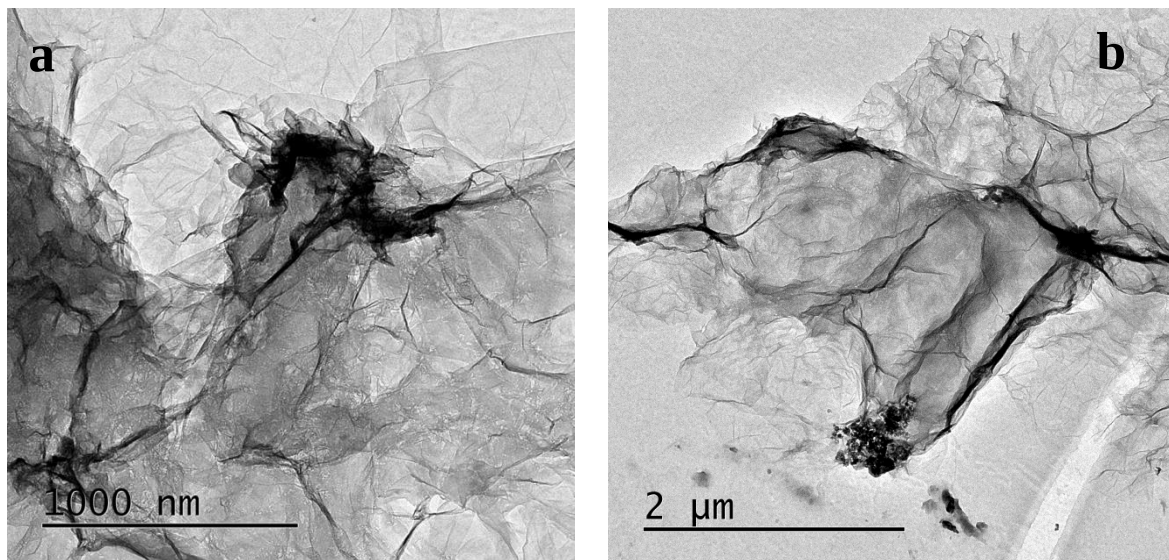


Figura 23. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a, b) Óxido de grafeno reduzido (RGO).

Foi possível verificar que, após a redução do óxido de grafeno, a superfície das folhas demonstram estar ainda mais enrugadas (similar a uma folha de papel amassada), apesar de ainda possuir vários graus de transparência. As dimensões da área lateral (diâmetro médio) das amostras analisadas variam em torno de 1-2 μm .

4.1.6 Microscopia de força atômica (AFM)

Por intermédio das análises de AFM, foi possível estimar se a espessura média corresponde ao indicado pelo fornecedor. Muitas amostras apresentaram resíduos externos na superfície ou estavam muito aglomeradas, o que inviabiliza a sensível análise topográfica por AFM. Todavia, algumas poucas amostras de nanofolhas esfoliadas que foram encontradas apresentaram uma espessura menor de 10 nm, conforme indicado na análise de perfil (Figura 25 c) da Figura 25 a. Essas amostras apresentaram uma estrutura de folhas dobradas ou enrugadas, como se vê pelos picos da análise de perfil (Figura 25 c).

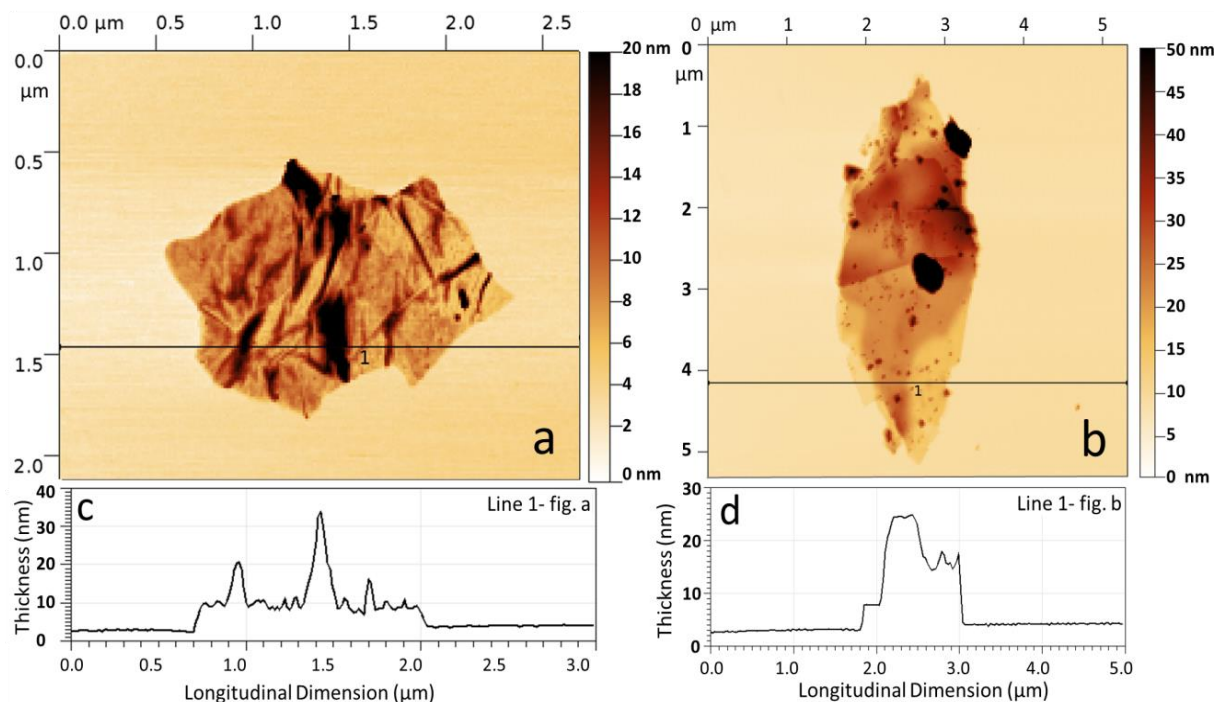


Figura 24: Análise de AFM, mostrando (à esquerda) a imagem topográfica de duas nanofolhas de grafeno isoladas. À direita é possível ver o perfil de espessura apresentado ao longo da linha 1.

A maioria das amostras, no entanto, apresentou espessura superior a 20 nm em algumas regiões, conforme indicado na análise de perfil (Figura 25 d) da Figura 25 b. Nesta imagem é possível ver claramente que as nanofolhas estão empilhadas em várias camadas, dependendo da região de análise. Tecnicamente, podem ser mais bem caracterizadas como nanofolhas de grafite, devido ao grande número de camadas (>20) de grafeno empilhadas umas sobre as outras. Foi possível visualizar também que as amostras não apresentavam áreas laterais superiores a $5 \mu\text{m}^2$, confirmando as informações obtidas por MET.

4.1.7 Estudo da área superficial específica

A área superficial foi avaliada pelo modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto o tamanho de poros e o volume de poros, para as amostras das NG, foram estimados com a teoria de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

A área superficial, avaliada pelo modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) apresentou um valor de $118,19 \pm 0,36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Estes valores estão acima dos obtidos

por Li et al. (2013) e Farghali et al. (2013), que obtiveram 32,0 e 40,6 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivamente. Na figura 25 pode-se observar que o comportamento das isotermas de adsorção-desorção obtidas para as nanofolhas de grafite xGnP® estão similares aos resultados obtidos por Osseonon e Belanger (2017), que observaram que a isoterma de adsorção para o grafeno é caracterizada por um aumento de volume relativamente pequeno a uma pressão relativa baixa, seguida por um platô inclinado. Observou-se ainda que esta forma da isoterma é também semelhante as dos carvões ativados de baixa área superficial, investigados por Toupin e Balnager (2008).

Não foi observada histerese, a qual poderia indicar uma condensação capilar. O resultado era esperado, uma vez que o material não é poroso, formado apenas por nanofolhas, muitas vezes sobrepostas, formando blocos de algumas dezenas de camadas.

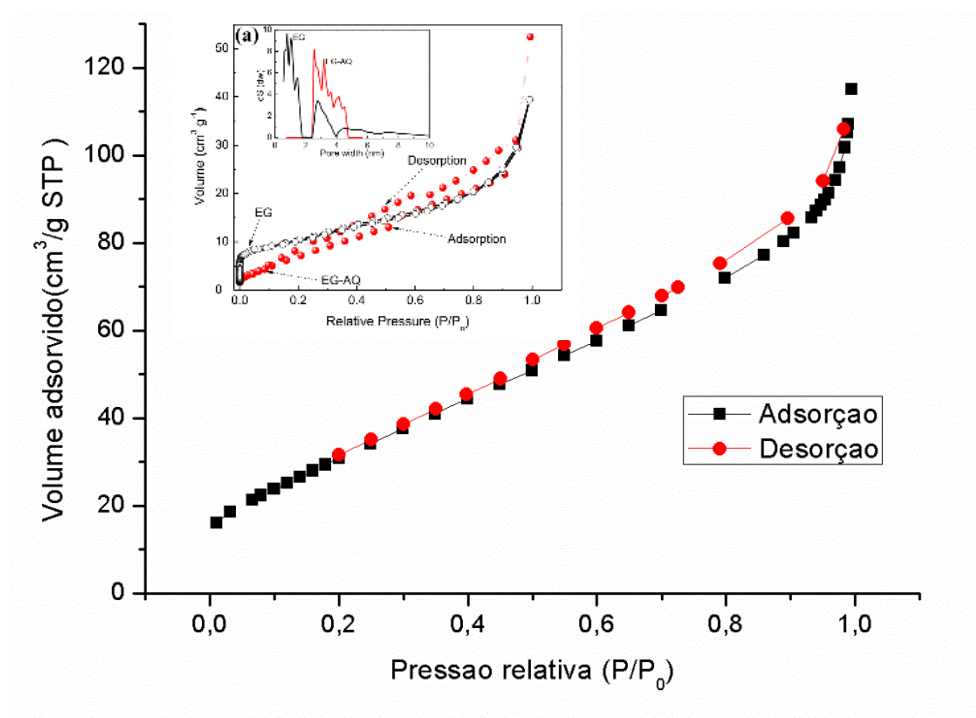


Figura 25 – Isotherma de adsorção das nanofolhas de grafite xGnP® e em escala reduzida a isoterma para o grafite expandido obtida por Osseonon e Belanger (2017).

A isoterma apresenta-se como tipo II, de acordo com a classificação IUPAC, que é característico de material macroporoso. Esta macroporosidade pode ser interpretada pelo equipamento como o espaço entre as nanofolhas de grafite. O

volume acumulativo de poros (com diâmetro entre 17 Å e 3000 Å) na adsorção, calculado pelo método BJH, foi de 0,173 cm³/g. O diâmetro médio dos poros na adsorção foi calculado em 51,7 Å.

4.2. ADSORÇÃO DOS CORANTES

Com a finalidade de avaliar o processo de adsorção dos corantes avaliados nesta pesquisa nos nanomateriais de grafite (NG e no GO e RGO) inicialmente estão apresentados os efeitos da influência do pH na capacidade adsortiva máxima, seguida a avaliação das condições de trabalho obtidas por intermédio de um planejamento experimental. De posse dos valores do planejamento experimental, estão mostradas as avaliações dos estudos de equilíbrio, termodinâmico e cinética para os corantes nas NG. O próximo passo foi a realização dos ensaios de equilíbrio para os corantes no GO e no RGO que foram avaliados nas condições já otimizadas preliminarmente para a adsorção dos corantes e nas NG.

4.2.1 Efeito da influência do pH

A remoção dos corantes pelas NG foi avaliada por intermédio do efeito do pH e da concentração inicial da solução. Observa-se que a variação do pH apresentou efeito significativo sobre a remoção dos corantes (Figura 27). Os resultados, para todos os corantes estudados, indicam uma diminuição da eficiência de remoção com o aumento do pH até um valor mínimo, a partir do qual os valores passam a aumentar novamente. Entretanto, para valores mais baixos de pH, verificou-se que a remoção foi maior.

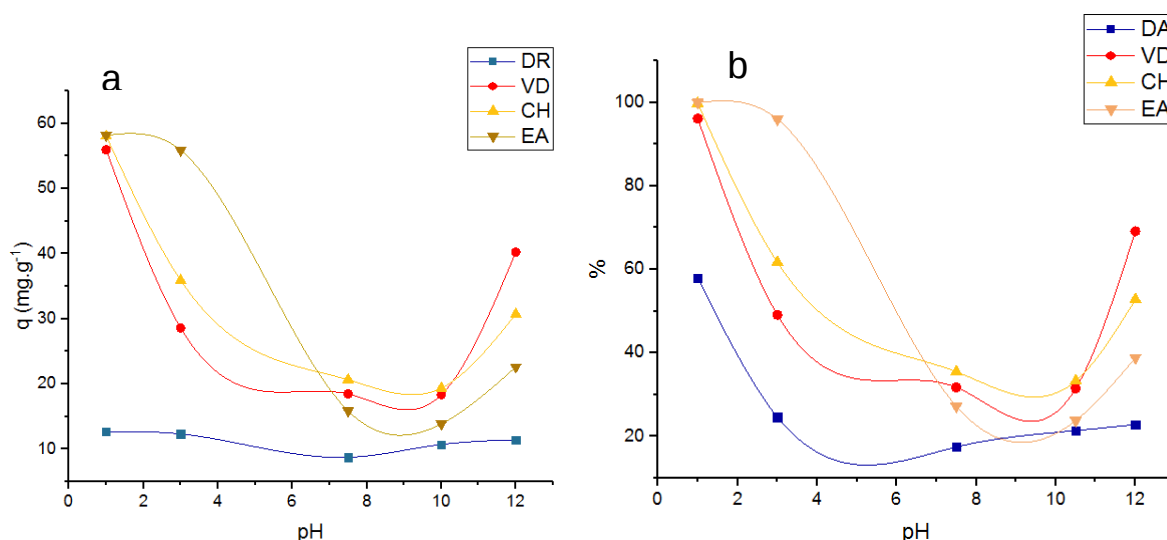


Figura 26: Efeito da influência do pH sobre a adsorção dos corantes Drimarem Azul Marinho CL-R p (DR), Vermelho Direto 80 (VD), Chrysophenine (CH) e Eosina Amarela (EA) pelo nanomaterial de grafite – nanofolhas de grafeno xGnP nas seguintes condições: $c=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=0,05 \text{ g}$ e $a=150 \text{ rpm}$. 28 a) em termos de quantidade máxima adsorvida e 28 b) em termos de percentual removido.

Carvalho *et al.* (2016) obtiveram resultados similares e associaram esse tipo de comportamento ao caráter aniônico dos corantes, uma vez que interagem de forma acentuada com os grupos de carga negativa da superfície das NG, por intermédio de forças de van der Waals, comportamento também observado nos resultados obtidos por Ramesha *et al.*, 2011. Considerando a tendência de maior remoção em valores menores de pH e o caráter aniônico dos corantes, foi escolhido o pH de 3,5 para as avaliações seguintes, sendo também esse um valor representativo pois é um valor próximo do pH observado dos efluentes oriundos da indústria têxtil. Em corantes catiônicos a remoção foi favorecida com o aumento do pH para o GO (MORADI *et al.*, 2015).

4.2.2 Avaliação das condições de trabalho

Foi realizado o estudo do planejamento fatorial com objetivo de avaliar o processo adsorptivo dos nanomateriais em contato com os corantes, por meio da

determinação das condições ótimas do processo, avaliando a relação dos efeitos principais sobre a variável resposta (capacidade de adsorção). Os valores experimentais obtidos estão listados nas Tabelas dos Apêndices 1 a 4. A partir dos resultados obtidos, foi possível realizar uma análise de variância (ANOVA), utilizando-se o *software* Statistica© 13.0, sendo tal análise um dos métodos utilizados para determinar os coeficientes para o modelo estatístico do planejamento fatorial, bem como verificar os efeitos significativos das variáveis e as interações entre elas na resposta de interesse.

4.2.2.1 Planejamento fatorial para o corante Drimarem Azul CL -R

Uma forma de apresentar os resultados obtidos quanto aos efeitos significativos é por meio do gráfico de efeitos padronizados, ou seja, o gráfico de Pareto, conforme ilustrado na Figura 27.

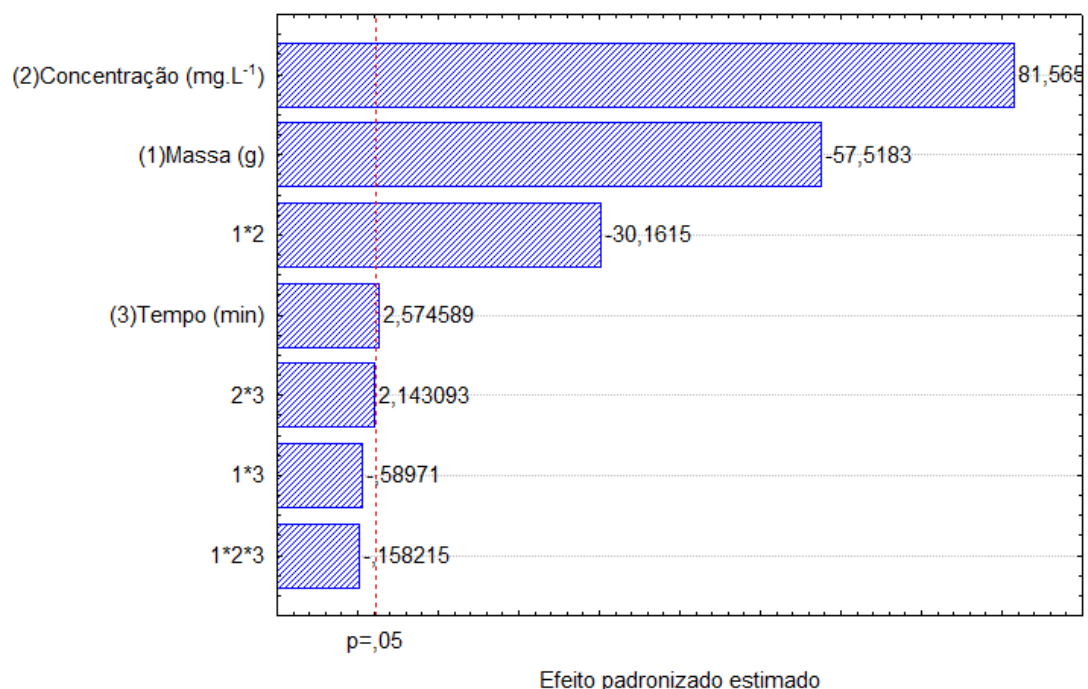


Figura 27: Diagrama de Pareto para análise dos parâmetros que influenciam a adsorção do corante Drimarem Azul Marinho CL-R p em NG.

Pode-se observar a partir do diagrama que tanto a concentração inicial de corante quanto a massa do adsorvente influenciam na remoção de cor do efluente têxtil sintético por adsorção mostrado na resposta da capacidade máxima adsortiva. Assim, pode-se verificar uma influência positiva à medida que se aumenta a concentração do corante, e negativa, à medida que se aumenta a massa,

comprovando que em condições de menores massas e maiores concentrações obtêm-se valores mais elevados da quantidade máxima adsorvida. Pode-se verificar que a influência do tempo não foi significativa, observação comprovada pela interação entre o tempo e a massa, e entre o tempo e a concentração. O efeito também pode ser observado nas superfícies de resposta apresentadas na Figura 28, b e c.

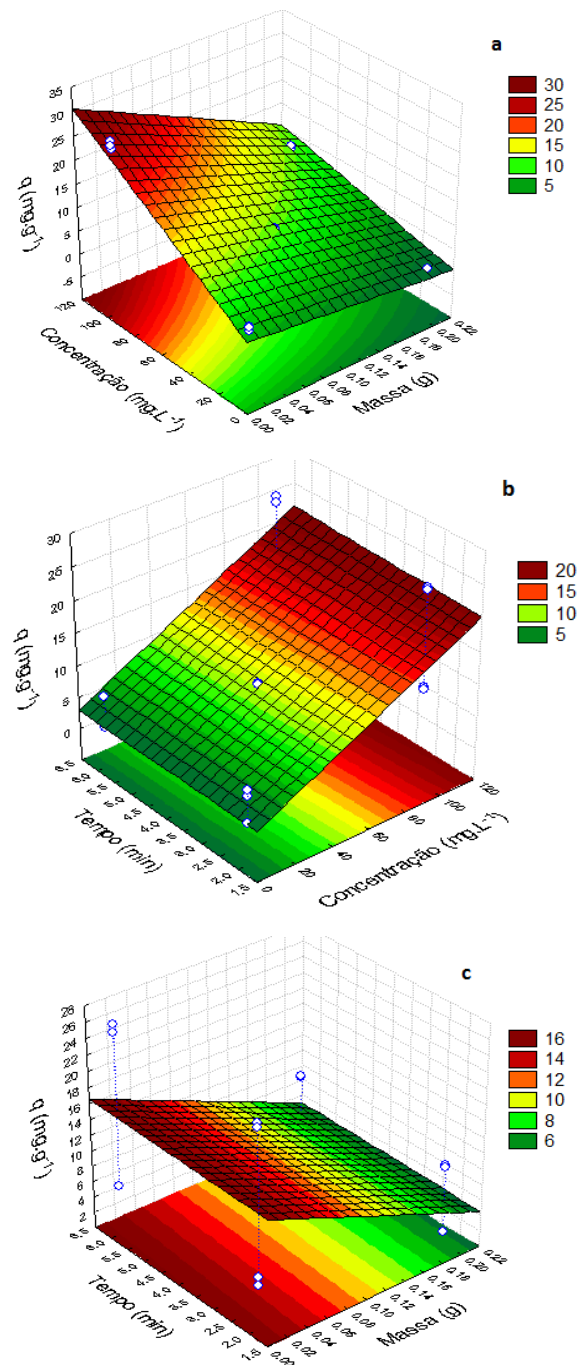


Figura 28: Superfície de resposta da quantidade adsorvida para a relação entre massa e concentração (a), tempo e concentração (b) e, tempo e massa (c) para o corante VD. Erro puro 0,1208.

Da superfície de resposta mostrada na Figura 28a verifica-se que em condições de menores massas e maiores concentrações os melhores valores da quantidade adsorvida foram obtidos. Já para a interação entre concentração e tempo verifica-se a partir da Figura 28b que o tempo não influenciou enquanto que em maiores concentrações foram obtidos os melhores valores da variável de resposta. Da Figura 28C verifica-se que em menores valores de massa os melhores valores de q foram obtidos mas o tempo não influenciou. O modelo empírico proposto pelo modelo no qual se pode estimar a previsão da resposta da quantidade adsorvida máxima estudada está representado na Equação 17:

$$q_m = 10,776 - 9,99m \text{ (g)} + 14,17 C(\text{mg.L}^{-1}) + 0,44t \text{ (min)} - 5,24 * m \text{ (g)} * C \text{ (mg.L}^{-1}) \quad (17)$$

A qualidade do ajuste dos modelos pode ser avaliada por intermédio do gráfico dos valores observados experimentalmente *versus* os valores previstos para a variável de resposta q_m , a Figura 29 mostra a representação para o modelo proposto para o corante DA:

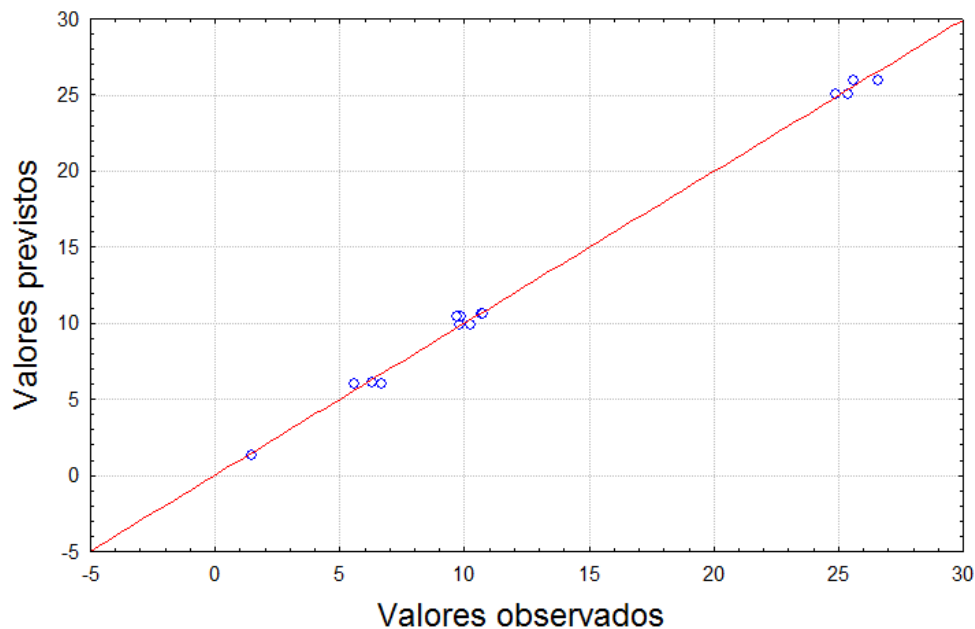


Figura 29: Valores previstos *versus* valores observados para o corante VD

Conforme pode ser observado na Figura 29 o ajuste foi satisfatório, com valor de coeficiente de correlação de $R^2 = 0,9976$, considerando uma significância de 5%. Dessa forma o modelo representa a resposta da quantidade adsorvida dentro das condições operacionais estudadas.

O gráfico da Figura 30 ilustra de forma simplificada a representação dos valores obtidos para os valores otimizados com as respectivas barras de erro:

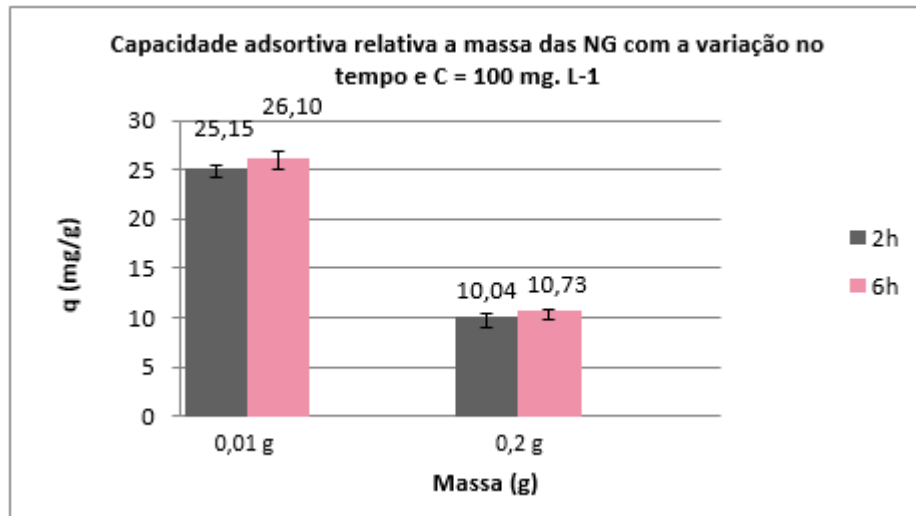


Figura 30: Capacidade adsorptiva relativa a massa das NG com a variação no tempo

A partir da Figura 30 é possível visualizar os resultados mostrados nas respostas do planejamento experimental de forma simplificada mostrando que o tempo não influenciou na respondada quantidade adsorvida para o corante DA e que as melhores respostas foram obtidas para os menores valores da massa do adsorvente.

4.2.2.2 Planejamento fatorial para o corante Vermelho Direto 80

Da igual maneira como foi avaliado o corante DA também avaliou-se a capacidade máxima adsorptiva para o corante VD. A Figura 31 mostra o gráfico de Pareto para a adsorção do corante VD nas NG.

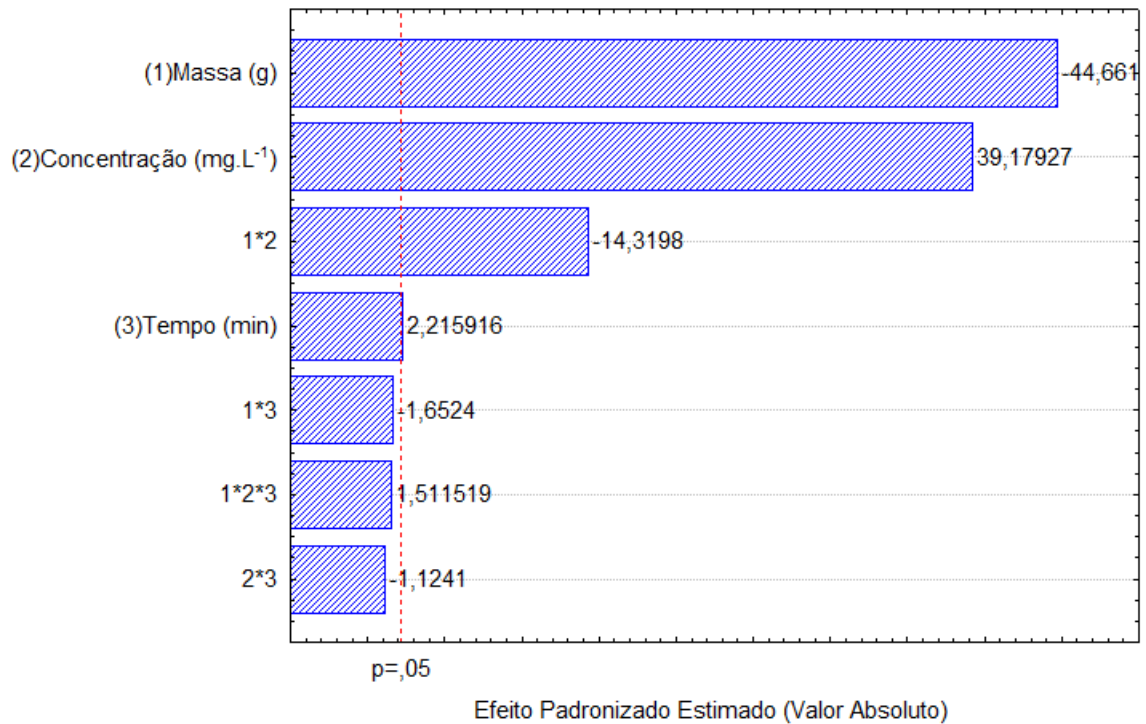


Figura 31: Diagrama de Pareto para Análise dos Parâmetros que Influenciam a adsorção do corante Vermelho Direto 80

No gráfico de Pareto para o corante VD, mostrado na Figura 31, pode-se observar que nem todas as variáveis influenciam na resposta da capacidade máxima adsorptiva. Mas, pode-se verificar uma influência negativa, à medida que se aumenta a massa, e positiva, à medida que se aumenta a concentração do corante, comprovando que em condições de menores massas e maiores concentrações obtêm-se valores mais elevados da quantidade máxima adsorvida o tempo não influenciou.

As superfícies de resposta com a confirmação dos valores obtidos pelo gráfico de Pareto estão mostradas na Figura 32.

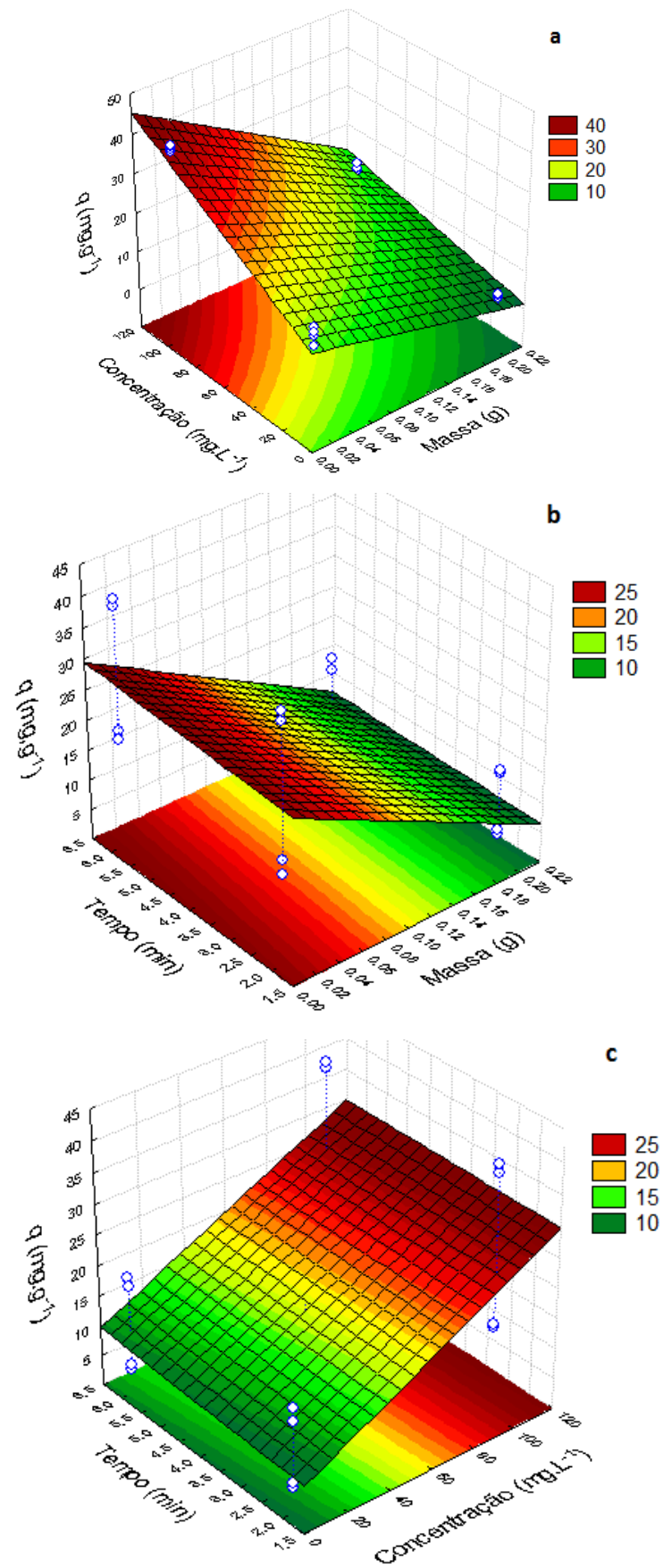


Figura 32: Superfície de resposta para a relação entre concentração e massa (a), tempo e massa (b) e concentração e tempo (c) para o corante VD. Erro puro 0,7255.

Na Figura 32 pode ser verificado que nas regiões mais vermelhas acontece a condição na qual ocorre a maior remoção de cor. Foi verificado que para a menor massa de adsorvente (0,01 g), e para a maior concentração inicial do corante, maior será a percentagem de remoção, confirmando o resultado verificado no Diagrama de Pareto.

A Equação 18 apresenta o modelo empírico com os parâmetros estatisticamente significativos obtido pela regressão linear dos dados experimentais:

$$Q_m = 17,96 - 19,02 m(g) + 16,68 C(mg.L^{-1}) + 0,94 t(min) - 6,099 m(g) \cdot C(mg.L^{-1}) \quad (18)$$

A Figura 33 mostra o gráfico dos valores previstos versus valores experimentais:

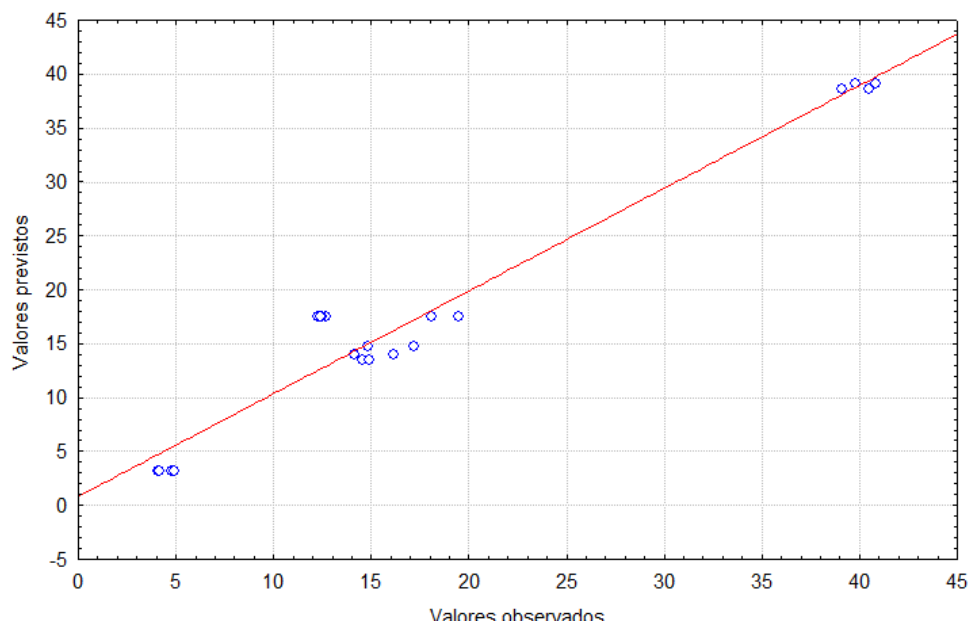


Figura 33: Valores previstos *versus* valores observados para o corante VD

A qualidade do ajuste dos modelos está mostrada no gráfico dos valores observados experimentalmente *versus* os valores previstos para a variável de

resposta (q), mostrando que os valores estão dentro do erro experimental (PASSARI *et al.*, 2011).

Pode-se observar que o gráfico dos valores previstos *versus* valores observados mostra uma boa relação entre os valores experimentais e aqueles previstos pelos modelos empíricos, ($R^2 = 0,9524$, $R_{\text{ajust}} = 0,9247$) e Erro puro 0,7255, comprovando a representatividade do modelo.

O gráfico da Figura 34 mostra de forma simplificada a representação dos valores obtidos para os valores otimizados com as respectivas barras de erro:

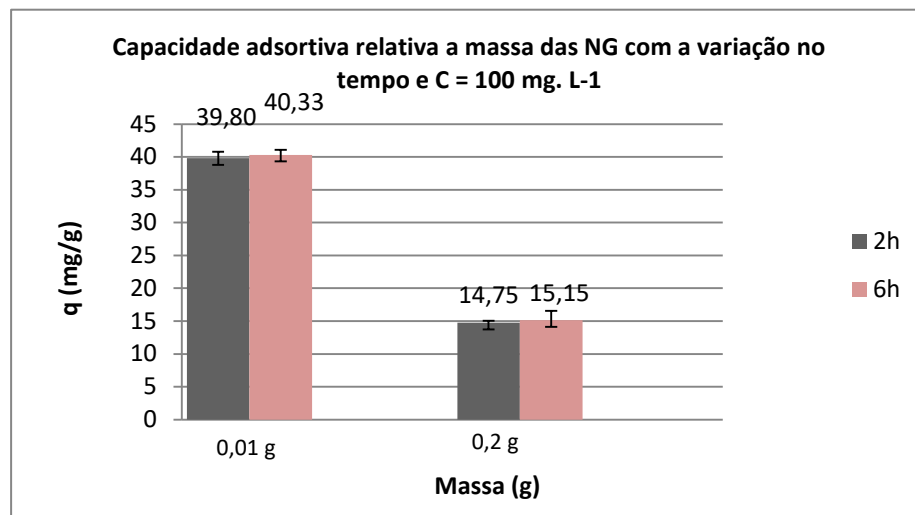


Figura 34: Valores ilustrativos para o corante VD capacidade de adsorção dos corantes nas NG

Por meio da Figura 34 verifica-se claramente que o tempo não influenciou na variável da quantidade adsorptiva máxima. Sendo menores massas, máxima concentração e menores tempos os melhores valores para as condições de trabalho.

4.2.2.3 Planejamento experimental para o corante Chrysophenine

Também foi realizado planejamento experimental para o corante CH. A Figura 35 ilustra o Diagrama de Pareto para as variáveis que influenciam no processo:

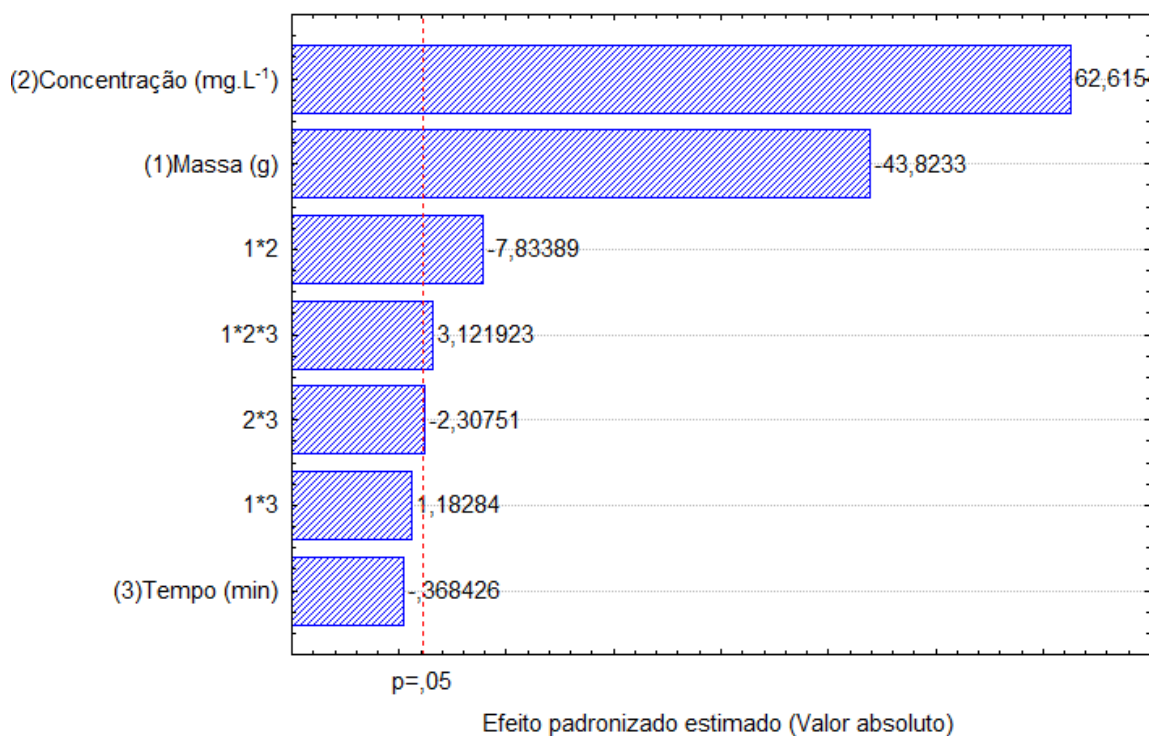


Figura 35: Diagrama de Pareto para Análise dos Parâmetros que Influenciam a adsorção do corante CH.

Foi verificado que as variáveis que mais influenciaram no processo foram a concentração seguida da massa que apresentou uma influência negativa. As interações entre a concentração, a massa e entre concentração massa e tempo também influenciaram. Todas as outras interações não foram significativas. A Equação 19 descreve o modelo empírico obtido nas condições operacionais estudadas.

$$q_m = 15,04 - 11,30 m(g) + 16,12 C (mg.L^{-1}) - 2,02 m(g)*C (mg.L^{-1}) - 0,59 t (min) + 0,80 m(g)*C (mg.L^{-1})*t(min). \quad (19)$$

As superfícies de resposta com a confirmação dos valores obtidos pelo gráfico de Pareto estão mostradas nas Figuras 36a, 36b e 36c.

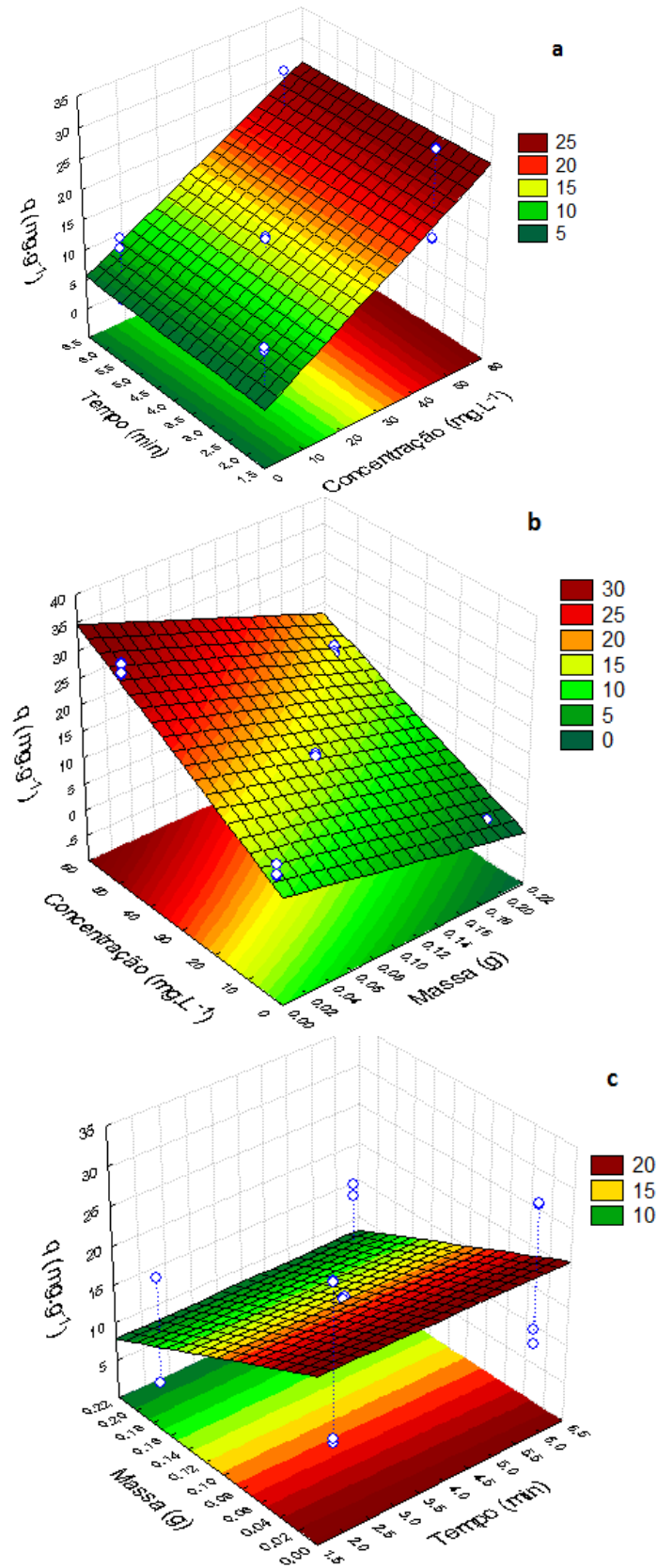


Figura 36: Superfície de resposta da quantidade adsorvida para a relação entre tempo e concentração (a), concentração e massa (b), e massa e tempo (c) para o corante CH

A Figura 37 mostra a relação entre os valores previstos e os valores observados indicando a confiabilidade dos modelos.

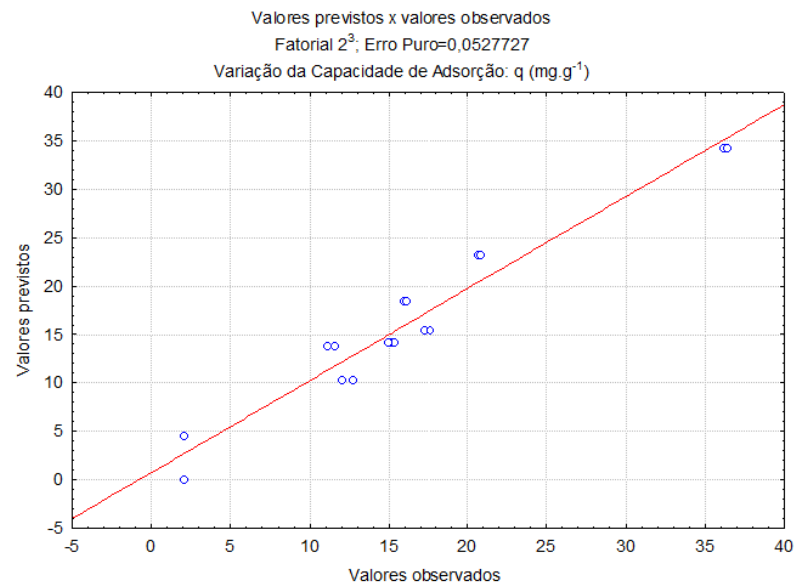


Figura 37: Valores previstos versus valores observados parao corante CH

Verifica-se que o ajuste foi satisfatório. Considerando uma significância de 5%, o fator de ajuste foi de $R^2 = 0,992$ e o Erro puro de 0,2659 dentro das faixas avaliadas.

A Figura 38 mostra os valores relativos a capacidades máximas adsorptivas das NG em relação ao tempo para o corante CH com as respectivas barras de erro.

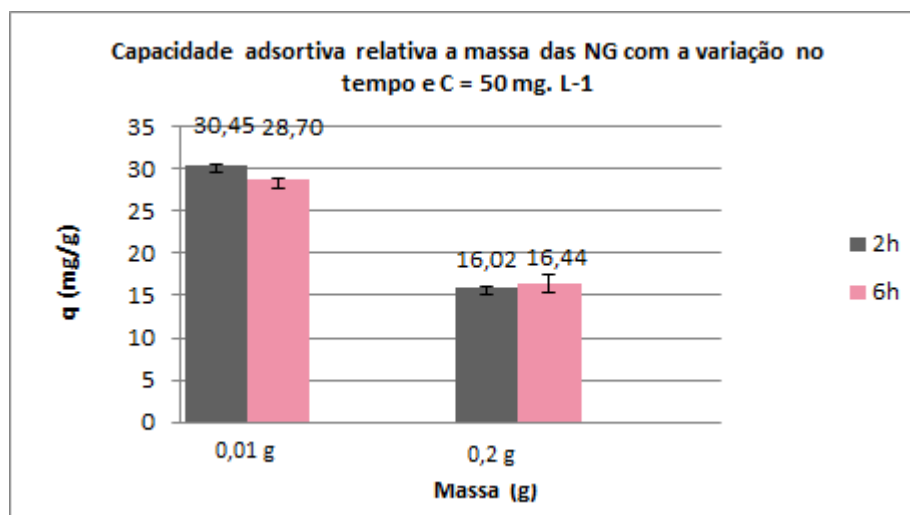


Figura 38: Valores ilustrativos para o corante CH capacidade de adsorção dos corantes nas NG

4.2.2.4 Planejamento experimental fatorial para o corante Eosina Amarela - EA

Das informações obtidas a partir do Diagrama de Pareto, Figura 39, verifica-se que as variáveis que influenciaram no processo foram a massa e a concentração.

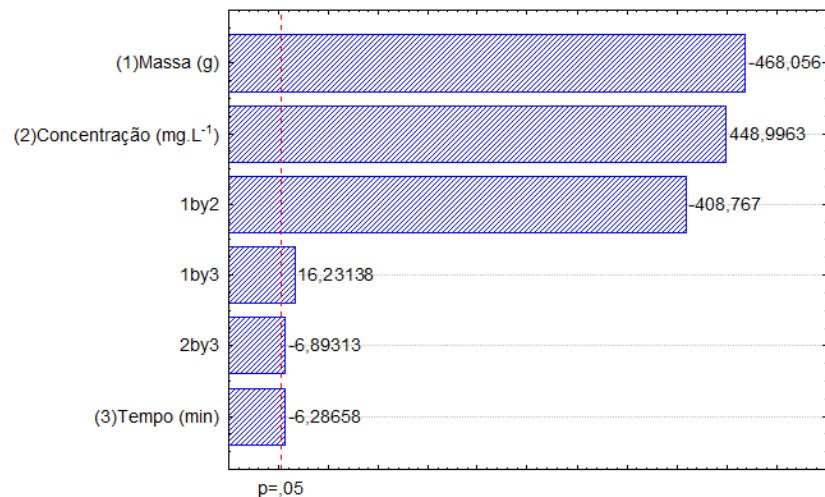


Figura 39: Diagrama de Pareto para Análise dos Parâmetros que Influenciam a adsorção do corante EA

A massa influenciou negativamente e foi a variável mais significativa. A concentração influenciou positivamente indicando que em maiores concentrações a resposta da quantidade adsorvida foi melhor. Os resultados mostram que em maiores massas, menor tempo e maior concentração foram obtidas as melhores respostas das capacidades máximas adsorptivas.

Na Equação 20 está descrito o modelo empírico obtido:

$$q_m = 39,56 - 88,95 m(g) + 84,03 C (mg.L^{-1}) - 76,13 m(g) * C (mg.L^{-1}) \quad (20)$$

As superfícies de resposta, mostradas na Figura 40, confirmam os resultados mostrados no Diagrama de Pareto.

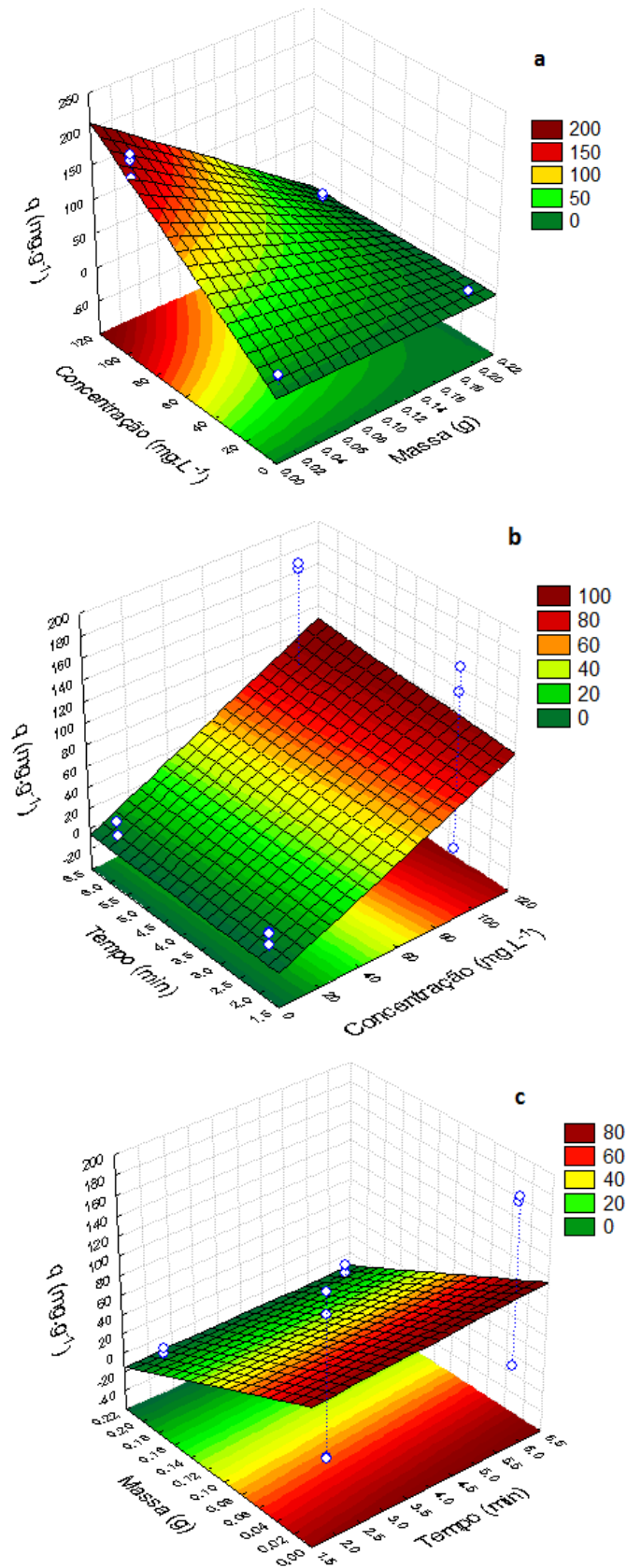


Figura 40: Superfície de resposta da quantidade adsorvida para a relação entre tempo e concentração (a), concentração e massa (b), e massa e tempo (c) para o corante EA

A Figura 41 mostra a relação entre os valores previstos e os valores observados indicando a confiabilidade do modelo para os ajustes feitos para o corante EA

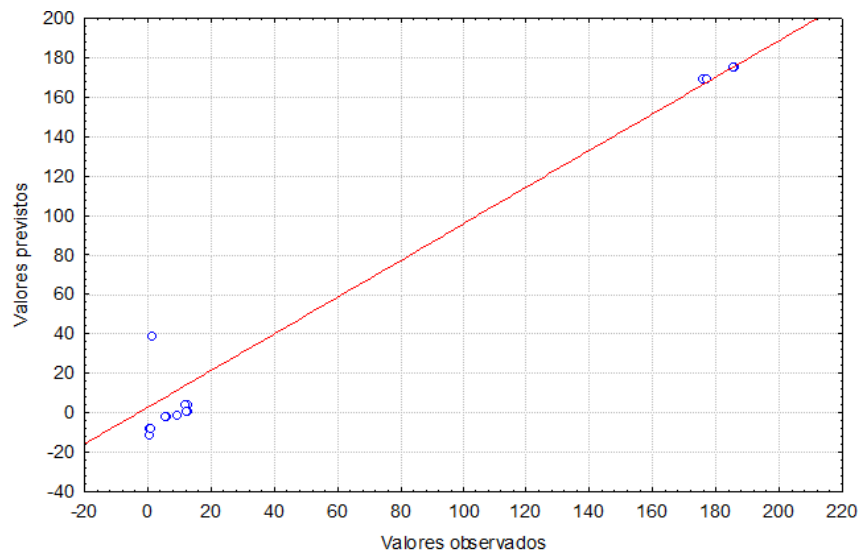


Figura 41: Valores previstos versus valores observados para o corante EA

Pode-se observar que o gráfico dos valores previstos *versus* valores observados mostra uma aceitável relação entre os valores experimentais e aqueles previstos pelos modelos empíricos, ($R^2 = 0,9253$, $R_{ajust} = 0,8817$) e Erro puro 2,4182, mostrando a representatividade do modelo.

Dos resultados obtidos no planejamento experimental verificou-se que as melhores condições de trabalho são obtidas em massas menores e maiores concentrações. A variação no tempo não foi representativa.

A Figura 42 mostra de forma simplificada a representação dos valores obtidos para os valores otimizados com as respectivas barras de erro.

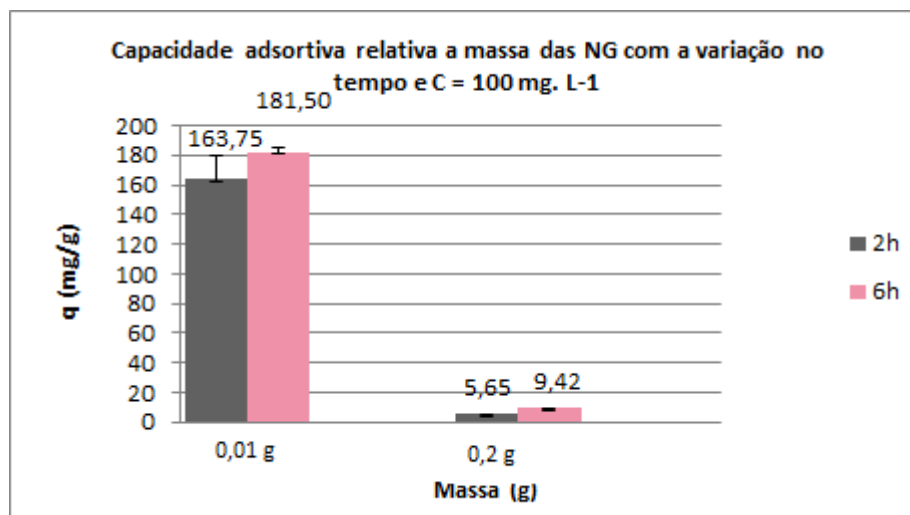


Figura 42: Valores ilustrativos para o corante EA e a capacidade de adsorção nas NG

4.2.2.5 Síntese dos resultados obtidos no planejamento experimental

Quanto ao tempo, verificou-se que não apresentou efeito significativo. Já para os parâmetros massa e concentração, observou-se que, à medida em que se diminui a massa e aumenta-se a concentração dos corantes, aumenta-se a adsorção.

Para a massa do adsorvente utilizaram-se os menores valores possíveis (0,01g de grafeno), devido à precisão da balança analítica disponível, verificando-se uma influência contrária (negativa) correspondente ao aumento da massa do adsorvente. Isso pode ser atribuído à maior interação entre a massa do adsorvente e do adsorbato, e à tendência do grafeno a formar adsorção multicamadas (CARVALHO *et al*, 2016). O valor da concentração de corante de 100 mg.L^{-1} já é elevado em comparação com os valores geralmente estudados para adsorção (variando de 5 mg/L a 50 mg/L) (KIM *et al* 2015; SHARMA, 2014, PAIVA, 2015; NEVES, 2015; OLIVEIRA *et al*, 2016).

Embora a técnica da metodologia de resposta da superfície seja utilizada em duas etapas distintas, que seriam a modelagem e o deslocamento, repetidas quantas vezes forem necessárias, até atingir a região ótima da superfície investigada (FILHO, 2012), a modelagem poder realizada para ajustar o modelo aos

resultados obtidos. Mas no caso dos corantes em estudo, as condições de mínima massa e máxima concentração já foram os fatores limitantes, uma vez que estavam nos limites de precisão dos equipamentos utilizados (balança analítica e espectrofotômetro).

Os melhores valores obtidos no planejamento experimental estão resumidos nas Tabelas 6 e 7, e confirmados pelos resultados dos Diagramas de Pareto, e das superfícies de resposta nos itens 4.2.2.1 ao 4.2.2.4.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos do planejamento fatorial para o corante CH

Parâmetro	Valor	Nível
Massa do adsorvente (g)	0,01	-
Concentração do corante (mg.L ⁻¹)	50	+
Tempo (h)	2	+

Tabela 7 - Parâmetros obtidos do planejamento fatorial para o corante DA, VD e EA

Parâmetro	Valor	Nível
Massa do adsorvente (g)	0,01	-
Concentração do corante (mg.L ⁻¹)	100	+
Tempo (h)	2	-

4.2.3 Estudo do equilíbrio de adsorção

O estudo do equilíbrio foi realizado para a adsorção dos corantes nas nanofolhas de grafite xGnP® - NG. Para escolher o modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais obtidos, inicialmente foram traçados os perfis para a verificação da tendência do comportamento das curvas de equilíbrio e, em seguida, o ajuste dos modelos adequados. Os modelos de equilíbrio foram ajustados empregando um método não linear, utilizando-se o método iterativo de Levenberg – Marquardt no *software* Microcal Origin 2017. Os modelos foram avaliados pelo método de determinação de ajuste R^2 e da função objetiva F_{erro} (LIMA et al, 2007). Análise de Variância (ANOVA) foi utilizada para avaliar o ajuste do modelo de BET para os resultados experimentais, segundo o método de Ross e Taguch (2013).

Para a obtenção dos dados termodinâmicos foi utilizado um ajuste linear da equação de Van't Hoff (Equação 14), em que os valores de ΔH e ΔS foram determinados a partir da inclinação reta de $\ln K$ versus T^{-1} , considerando-se a relação entre ΔG e a constante de equilíbrio de adsorção K (MORADI *et al*, 2015).

4.2.3.1 Estudo do equilíbrio de adsorção para o Corante Drimarem Azul Marinho CL-R p

A Figura 43a apresenta as curvas experimentais do equilíbrio de adsorção do corante DA sobre as nanofolhas de grafeno xGnP® em sistemas em batelada. O perfil indicou um comportamento segundo uma isoterma de adsorção de BET do tipo IV (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; FOO; HAMEED, 2009), que estabelece um recobrimento multicamada representado pela equação de BET (DO, 1998). A Figura 43b ilustra o modelo matemático aplicado aos dados experimentais.

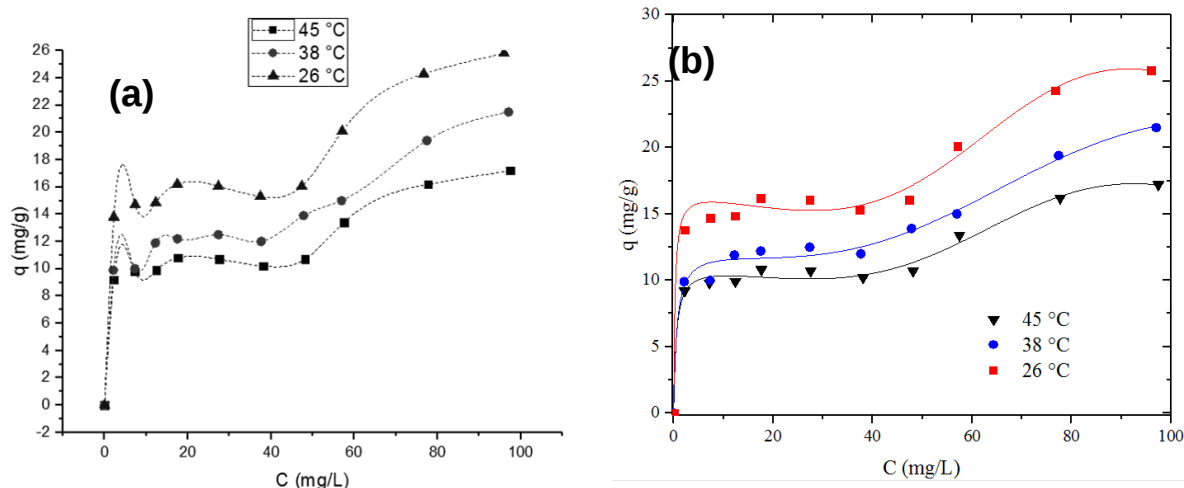


Figura 43: Equilíbrio termodinâmico de adsorção para o corante DA, em sistemas em batelada, sobre as nanofolhas de grafeno xGnP®. Condições de operação: $t_e = 120$ min, $m_{ads}(g) = 0,01g$, agitação = 150 rpm, pH 3,5 e T (°C) de 26, 38 e 45. a) valores experimentais, b) modelo BET Tipo IV

Observa-se que o comportamento isotérmico é tipicamente atribuído a processos de adsorção multicamadas (isoterma do tipo IV), o qual foi observado para todas as temperaturas avaliadas. Nesse sentido, aplicou-se o modelo de BET

para a modelagem matemática dos dados de equilíbrio nas três temperaturas estudadas.

Na Figura 43b, percebe-se que, inicialmente, a baixa concentração na fase líquida, quando $C_e < 40 \text{ mg. L}^{-1}$, o corante DA cria uma monocamada na superfície do adsorvente até que todos os locais disponíveis estejam saturados, mostrando um perfil clássico de Langmuir até esse ponto. Contudo, aumentando a concentração de corante na solução, um ponto de inflexão na isoterma pode ser observado mostrando um comportamento da Isotherma de BET do tipo IV (SCHEUFELE *et al.*, 2016). Resultados semelhantes foram reportados por Carvalho *et al.*, (2016) e Wu *et al.*, (2014) que estudaram a adsorção de corantes têxteis utilizando o nanomateriais de grafite. Os autores atribuíram o modelo de BET como o que melhor representou os dados experimentais no equilíbrio.

Além disso, a Figura 43b permite analisar a dependência da capacidade de adsorção com a temperatura. A baixas temperaturas, a adsorção multicamada do corante pelo nanomaterial de grafite é mais significativa. Por outro lado, ao aumentar a temperatura as curvas mostram diminuição substancial da capacidade adsorptiva, indicando que a adsorção multicamada diminui com o aumento da temperatura. Assim, o processo de adsorção do corante DA pelo nanomaterial de grafite envolve baixas energias de adsorção, caracterizando adsorção física nas condições de operação estudadas.

Os resultados indicaram bom ajuste do modelo aos dados experimentais, com valores de coeficiente de correlação de 0,98, considerando um nível de 95% de confiança. Os valores dos parâmetros do modelo obtidos podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante DA

Corante	T (°C)	Parâmetro				R ²
		q_m	K	C_m	n	
DA	26 °C	17,07	718,00	334,44	5,8	0,9758
	38 °C	12,6	500,93	204,8	4,7	0,9831
	45 °C	11,4	369,38	202,6	3,8	0,9842

Os resultados obtidos indicaram aumento da quantidade adsorvida na monocamada (q_m) no sentido da diminuição da temperatura, para os valores de temperaturas avaliados.

A constante de equilíbrio de adsorção (K) aumentou no sentido da diminuição da temperatura de 718 para 26 °C, chegando a 369,38 na temperatura de 45 °C, indicando que o fenômeno da adsorção é maior que o da dessorção.

Considerando o equilíbrio de adsorção descrito pela isoterma de BET no qual o processo de adsorção ocorre com a formação de multicamadas, é razoável considerar que ocorra adsorção em duas etapas – a adsorção monocamada em que o corante é adsorvido diretamente na superfície das NG, seguida da formação das demais camadas de moléculas do corante umas sobre as outras (SCHEUFELE *et al.*, 2016).

Observando-se a Figura 43b, verifica-se que até a concentração de equilíbrio de 40 mg.L⁻¹ identifica-se o fenômeno de adsorção monocamada, e a partir dessa concentração as curvas ascendem formando um perfil característico do modelo de BET Tipo IV. A concentração residual máxima no equilíbrio (C_m) também aumentou com a diminuição da temperatura. Como os perfis de equilíbrio já indicavam, o número de camadas (n) de recobrimento das NG possui tendência de recobrimento limitado pelo número finito de camadas. Esse recobrimento aumentou no sentido da diminuição da temperatura, passando de 5,8, 26 °C para 3,8 em 45 °C. A aplicação do modelo de adsorção em multicamadas, por analogia à sua aplicação na adsorção de gases, representou de forma satisfatória os dados experimentais. A partir dos parâmetros estimados, foi possível avaliar os calores de adsorção, em comparação com aqueles estimados pela aplicação de outros modelos que consideram esses processos operados com recobrimento monocamada.

Os valores de ΔH e de ΔS podem ser obtidos pela intercepção da reta $\ln(K)$ versus T^{-1} (SHARMA; SAIKIA; DAS, 2014). Na Figura 44 está apresentado o ajuste da Equação 14 aos dados experimentais de constantes de equilíbrio de adsorção obtidos para o corante DA:

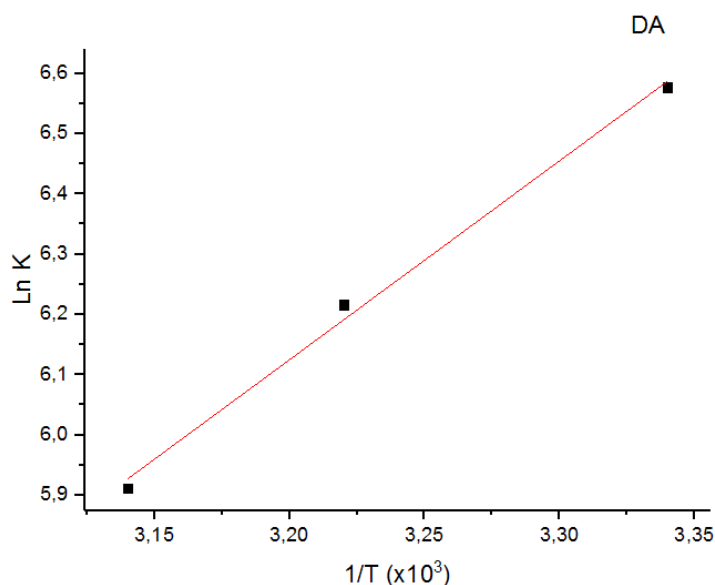


Figura 44: Ajuste dos dados experimentais de constante de equilíbrio de adsorção para os corantes.

Por intermédio da Figura 44 é possível verificar o excelente ajuste dos dados experimentais, obtidos por meio da metodologia de análise de variância ANOVA, alcançando-se $R^2 = 0,99$ em um erro de 0,000985.

A diminuição do ΔG à medida que a temperatura aumenta é característico de processos de natureza exotérmica (MORADI *et al.*, 2015). Na Tabela 9, encontram-se apresentados os valores das grandezas termodinâmicas obtidas dos ajustes dos dados experimentais ao modelo da Equação 14.

Tabela 9 – Parâmetros termodinâmico do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante DA.

Corante	T (°C)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
DA	26	-27,01	-35,85	-15,96
DA	35	-27,01	-35,85	-15,95
DA	45	-27,01	-35,85	-15,07

4.2.3.2 Estudo do equilíbrio de adsorção para o corante Vermelho Direto 80

A Figura 45a apresenta as curvas experimentais do equilíbrio de adsorção do corante VD e a Figura 45b o ajuste do modelo de adsorção sobre as NG em sistemas em batelada.

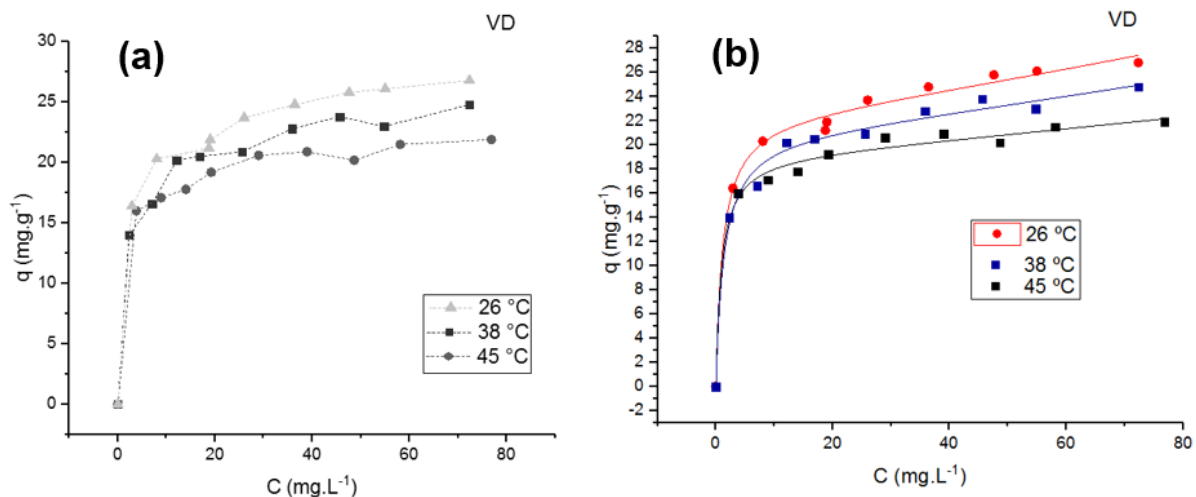


Figura 45: a) Linhas de tendências. b) Modelo BET Tipo II para o equilíbrio de adsorção do corante **Vermelho Direto 80** sobre as nanofolhas de grafeno xGnP[®] em sistemas em batelada. Condições de operação: $m= 0,01$ g; $V= 100$ mL; $C_i = 5-100$ mg L⁻¹, 150 rpm; $t_e= 360$ min; pH 3,5

É possível observar-se a partir da Figura 45 que os dados experimentais se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de BET Tipo II. Os resultados indicaram bom ajuste do modelo aos dados experimentais, com valores de coeficiente de correlação de 0,99, considerando um nível de 95% de confiança. Os valores dos parâmetros do modelo obtidos podem ser observados na Tabela 10:

Tabela 10: Parâmetros do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante VD

Corante	T (°C)	Parâmetro				
		q_m	K	C_m	n	R^2
Vermelho Direto	26 °C	22	551	589	9,8	0,9945
	38 °C	21	428	381	1,56	0,9925
	45 °C	19	330	322	1,16	0,9907

Apesar dos crescentes avanços das ciências nos estudos da adsorção em fase líquida, a grande maioria dos trabalhos reportam a isoterma de Langmuir como o modelo mais representativo dos equilíbrios. Ademais, poucos são os trabalhos encontrados na literatura que tratam do modelo de BET aplicado a sistemas em fase líquida. Menos ainda quando se tratam de trabalhos específicos sobre remoção de corantes por nanomateriais de carbono. A Figura 47 exhibe o ajuste dos dados para o modelo de Langmuir:

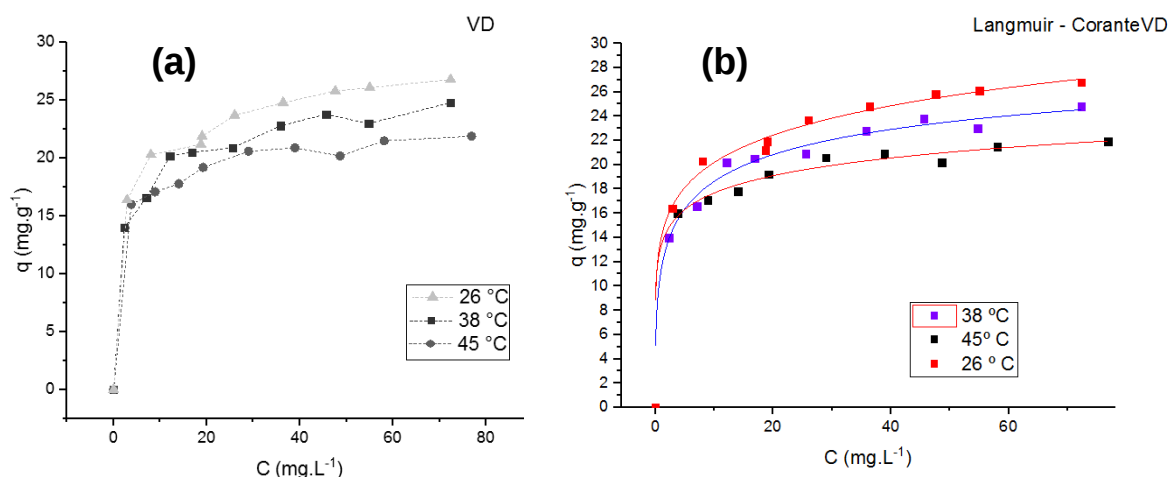


Figura 47: a) Linhas de tendência. B) modelo de Langmuir para o equilíbrio de adsorção do Vermelho Direto 80 sobre nanofolhas de grafeno xGnP[®] em sistemas em batelada. Condições de operação: $m = 0,01$ g; $V = 100$ mL; $C_i = 5-100$ mg L⁻¹, 150 rpm; $t_e = 360$ min; pH 3,5

Os ajustes dos dados experimentais $R = 0,98$ para 26 °C, $R = 0,97$, para 38 °C e $R = 0,95$, para 45 °C, mostram que também é possível ajustar por esse modelo, razão pela qual tantos estudos utilizam esse mesmo modelo para explicar o comportamento da adsorção de orgânicos em nanomateriais de grafite (LI et al., 2013; SHARMA; SAIKIA; DAS, 2014).

Foi realizado, ainda, um ajuste dos dados experimentais para obtenção dos parâmetros do modelo termodinâmico. A Figura 48 ilustra a reta obtida de acordo a Equação 14:

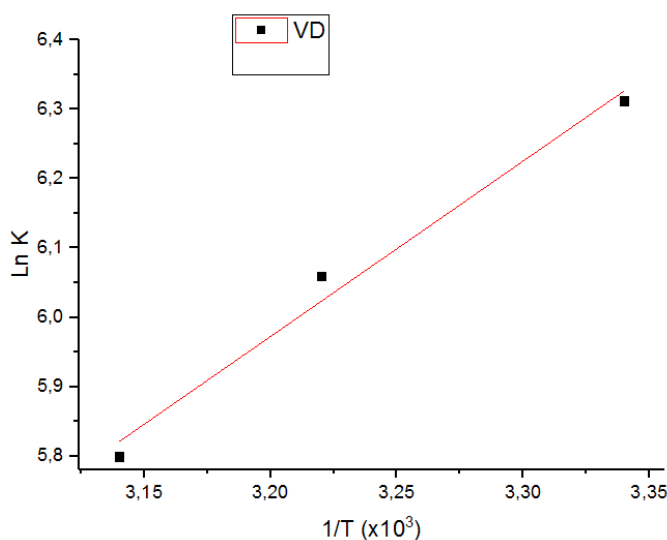


Figura 48: Ajuste dos dados experimentais de constante de equilíbrio de adsorção para o corante VD, $R^2 = 0,97$ erro de 0,00199

Os valores de ΔG negativo, nas três temperaturas avaliadas, indicam que a adsorção é um processo espontâneo. LI *et al.* (2011) relatam que um ΔG negativo significa uma maior força motriz de adsorção. Sendo assim, o maior valor da capacidade de adsorção a temperaturas mais baixas indica que a adsorção foi mais espontânea a baixas temperaturas. Os valores negativos de ΔH indicam que o processo é de natureza exotérmica. Os valores negativos de ΔS , por sua vez, indicam uma diminuição da aleatoriedade da interface do adsorvente/solução durante a adsorção do corante VD pelas NG. Os parâmetros obtidos estão listados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros termodinâmico do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante VD.

Corante	T (°C)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
VD	28	-20,71	-16,65	-15,74
	35	-20,71	-16,65	-15,54
	45	-20,71	-16,65	-15,42

4.2.3.3 Estudo do equilíbrio de adsorção para o Corante Chrysophenine

Na Figura 49a estão mostradas as linhas de tendência para o equilíbrio de adsorção do corante CH nas NG.

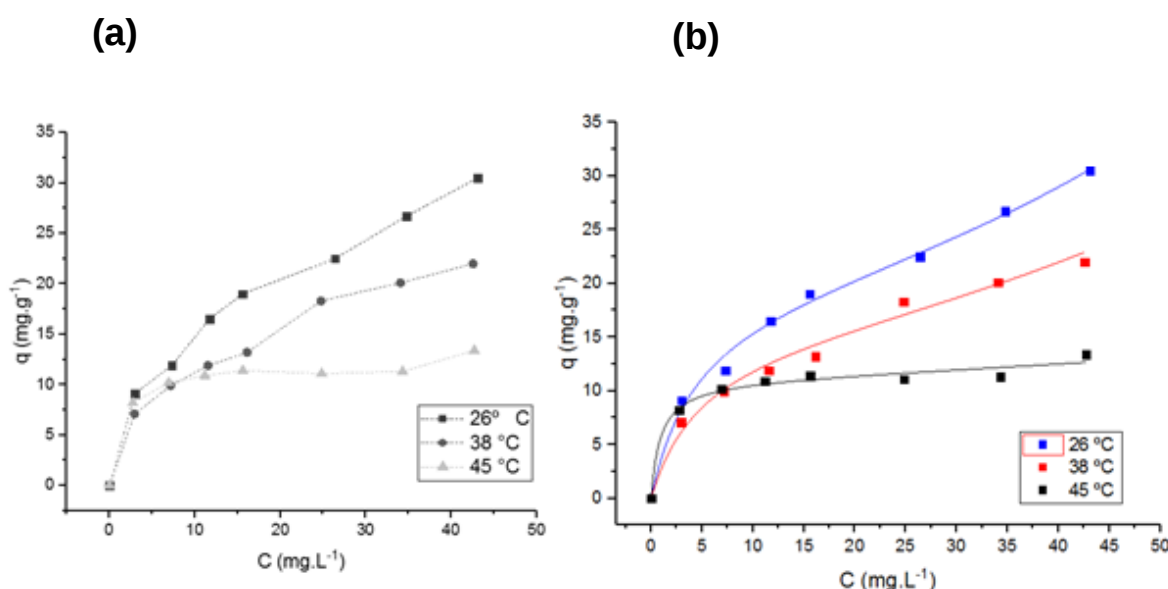


Figura 49: Isotermas de adsorção do **Chrysophenine** sobre nanofolhas de grafeno xGnP[®] em sistemas em batelada. Condições de operação: $m = 0,01$ g; $V = 100$ mL; $C_i = 5$ -100 mg L⁻¹, 150 rpm; $t_e = 120$ min; pH 3,5. a), Linhas de tendência b) Modelo -BET Tipo II.

As isotermas de adsorção do CH pelas NG sob diferentes temperaturas estão representadas pela Figura 49b. Observa-se que os perfis experimentais de concentração são semelhantes à isoterma do tipo II, e que a adsorção é favorecida no sentido da diminuição da temperatura, ou seja, em temperaturas mais baixas, foram obtidos os melhores valores de q .

A isoterma correspondente a 26°C mostra a remoção máxima do corante de 30 mg.g⁻¹. No entanto, na temperatura de 45 °C, a máxima remoção foi de apenas 10 mg.g⁻¹ nas mesmas condições de operação estudadas. O comportamento exotérmico apresentado corresponde à adsorção física, a qual ocorre sob liberação de energia ou com baixas energias envolvidas no processo, em geral, abaixo de 10 kcal.mol⁻¹ (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014). Resultados semelhantes foram reportados por Wu *et al.*, (2014) ao avaliarem a adsorção do corante de azul metileno por um nanomaterial de grafite, o óxido de grafeno (GO). Os autores também tiveram seus dados experimentais ajustados ao modelo de BET. Os parâmetros de ajuste do modelo para o corante CH estão listados na Tabela 12:

Tabela 12 - Parâmetros do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante CH

Corante	T (°C)	Parâmetro				R ²
		q_m	K	C_m	n	
CH	26 °C	19	296	296	35	0,9908
	38 °C	15	24,8	113	17	0,9773
	45 °C	11	24,1	105	9	0,9718

Após o estudo do equilíbrio de adsorção os valores de ΔH , ΔS e ΔG foram calculados a partir da inclinação da reta obtida de acordo com a Equação 14. A reta está ilustrada na Figura 50.

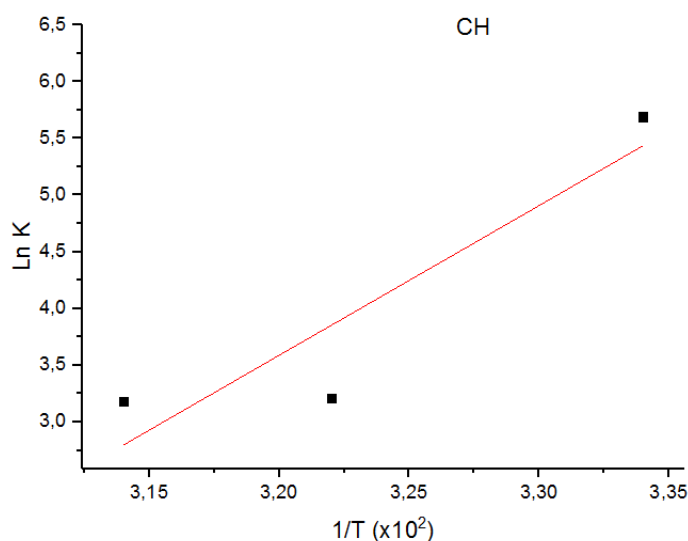


Figura 50: Ajuste dos dados experimentais de constante de equilíbrio de adsorção para o corante CH, $R^2 = 0,84$ erro 0,62493

Os valores obtidos para ΔH , ΔS e ΔG encontram-se listados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros termodinâmico do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante CH.

Corante	T (°C)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
CH	26	-111,1	-325,9	-13,66
	35	-111,1	-325,9	-9,74
	45	-111,1	-325,9	-7,46

Os valores negativos de ΔH indicam a natureza exotérmica da adsorção do corante CH sobre a superfície das NG, indicando, além da adsorção física, a natureza essencialmente eletrostática da interação do corante com a superfície adsorvente. Os valores negativos de entropia indicam uma diminuição da aleatoriedade da interface do adsorvente/solução durante a adsorção do corante CH pelo nanomaterial de grafite. Os valores negativos da energia livre de Gibbs foram negativos confirmando que a adsorção do corante foi espontânea e termodinamicamente favorável (KONICKI *et al.*, 2015), sugerindo, ainda, que a adsorção foi mais espontânea em temperaturas mais baixas.

4.2.3.4 Estudo do equilíbrio de adsorção para o Corante Eosina Amarela

A Figura 51 a mostra as linhas de tendência para a adsorção do corante EA nas NG e a Figura 51 b mostra o ajuste dos dados obtidos a Isoterma de BET Tipo II.

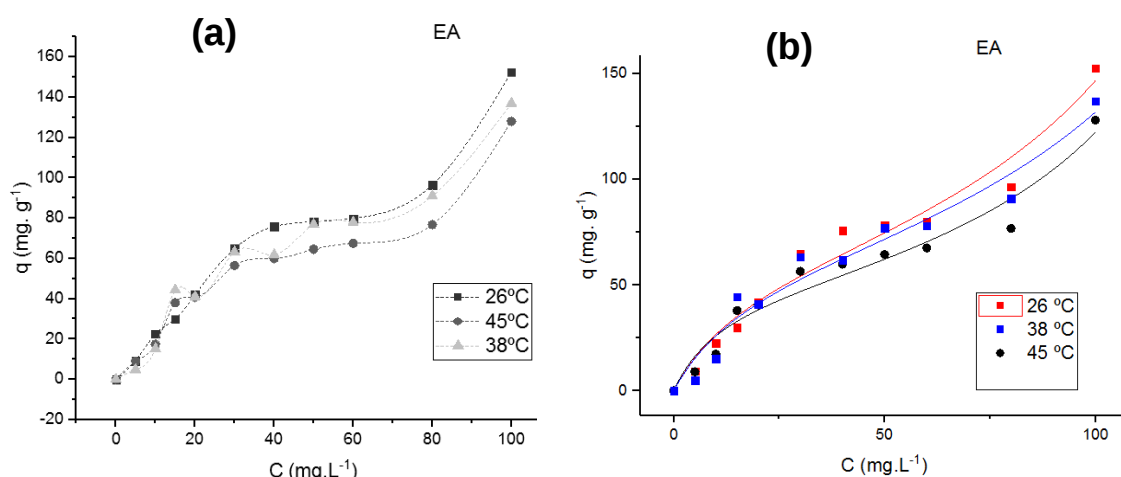


Figura 51: Equilíbrio de adsorção da Eosina sobre nanofolhas de grafeno xGnP[®] em sistemas em batelada. Condições de operação: $m = 0,01$ g; $V = 100$ mL; $C_i = 5$ -100 mg L⁻¹, 150 rpm; $t_e = 120$ min; pH 3,5. a) Linhas de tendência b) Modelo -BET Tipo II-

Observa-se que na região de baixa concentração ($C_e < 60$ mg. L⁻¹) forma inicialmente um perfil clássico de Langmuir mas ao se aumentar a concentração do corante é observado um ponto de inflexão na isoterma e esse aumento indica que o mecanismo muda pra um passo de adsorção na multicamada (SCHEUFELE et al., 2016). Além disso, observa-se que em baixas temperaturas a adsorção foi mais acentuada indicando adsorção física.

Os valores dos valores estimados para o modelo de BET aplicado para as isotermas do corante EA estão listados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros do modelo de equilíbrio de adsorção para o corante EA

Corante	T (°C)	Parâmetro				R ²
		q_m	K	C_m	n	
EA	26	66,0	10,49	186	50,27	0,9534
	38	65	8,93	172	40,13	0,9621
	45	50,7	7,8	164,4	35,10	0,9432

A Figura 52 apresenta a reta obtida do ajuste dos dados experimentais a partir da Equação 14:

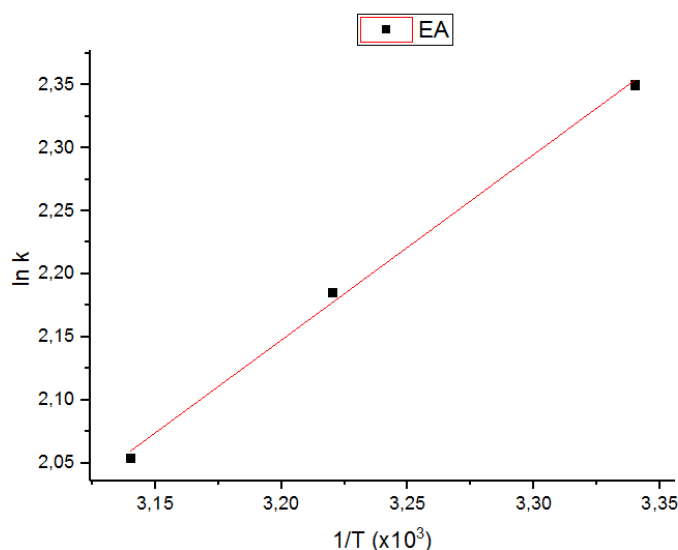


Figura 52: Ajuste dos dados experimentais de constante de equilíbrio de adsorção para o corante EA, $R^2 = 0,99$ erro 0,00011.

A Tabela 15 apresenta os parâmetros termodinâmicos realizados para a adsorção do corante EA em grafeno xGnP®.

Tabela 15: Grandezas termodinâmicas obtidas do ajuste dos dados experimentais de constante de equilíbrio de adsorção para o corante EA.

Corante	T (°C)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
EA	26	-12,089	-20,83	-5,90
	35	-12,089	-20,83	-5,61
	45	-12,089	-20,83	-5,46

Os valores de negativos de ΔG , ΔH e ΔS confirmam que a adsorção foi um processo espontâneo e exotérmico sendo que a mais favorável em baixas temperaturas.

4.2.4 Estudo cinético de adsorção

O estudo cinético de adsorção sólido-fluido permitiu avaliar o processo adsorptivo em regime transiente, ou seja, em condição em que ainda não ocorreu o equilíbrio, durante o qual se desenvolveram os perfis de concentração do soluto através do filme da interface sólido-fluido e no interior das partículas do adsorvente.

Os perfis foram ajustados aos modelos cinéticos de PPO e PSO por intermédio de um ajuste não linear calculado, utilizando o método iterativo de Levenberg – Marquardt no *software* Microcal Origin 2017.

4.2.3.1 Corante Drimarem Azul Marinho CL-R p - DA

A cinética de adsorção para o corante DA foi investigada de acordo com os modelos PPO e PSO, conforme mostra a Figura 53a e 53b.

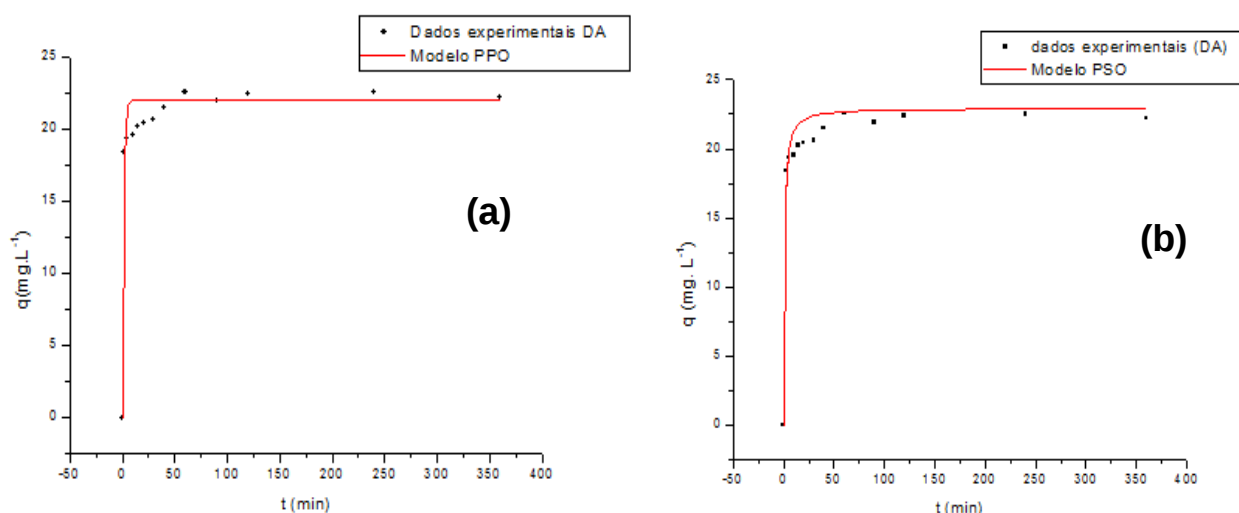


Figura 53: Modelo Cinético PPO e PSO para o corante DA nas seguintes condições de operação: $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,5$, $v = 100 \text{ mL}$, $\text{pH} 3,5$

O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o PSO com os seguintes parâmetros: constante cinética de $K = 0,08492 \pm 0,01614 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e $R^2 = 0,97992$, enquanto que o modelo PPO ordem apresentou $R^2 = 0,95232$ e $K = 0,84189 \pm 0,15713 \text{ min}^{-1}$. O ajuste dos dados experimentais pelo modelo cinético PSO é comum em estudos envolvendo nanomateriais de grafite. Diversos autores têm encontrado o suporte dos dados experimentais utilizando esses modelos. Wu *et al.*, (2014) avaliando a adsorção do azul de metileno por óxido de grafeno tiveram seus dados cinéticos melhor representados pelo modelo de PSO cuja constante cinética K foi de $0,00034 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e um ajuste de $R^2 0,999$. Um recente trabalho desenvolvido por Moradi *et al.*, (2015), que estudou a adsorção de corantes catiônicos por óxido de grafeno e por grafeno, reportaram que a cinética de adsorção também foi melhor ajustada pelo modelo de pseudossegunda ordem. Os

valores da constante cinética de adsorção para os sistemas entre nanomateriais de grafite e corantes variaram entre 0,0018 a 0,03826 $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

4.2.3.2 Corante Vermelho Direto 80 - VD

A Figura 54 ilustra o ajuste dos dados experimentais da cinética de adsorção do corante VD sobre a superfície das NG. A Figura 54 a apresenta o modelo de PPO 54 b o modelo de PSO.

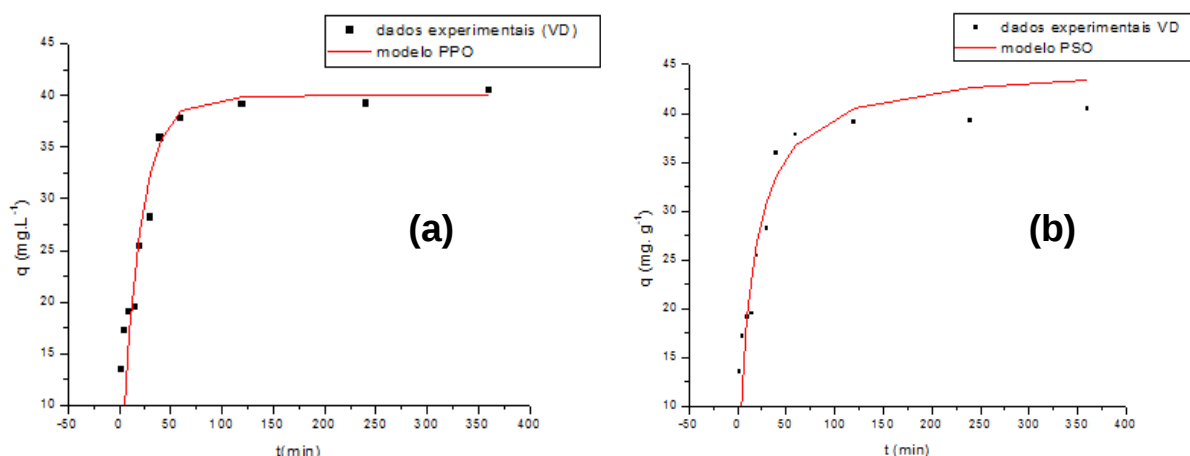


Figura 54: Modelo Cinético PPO e PSO para o corante DA em $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,5$, $v = 100 \text{ mL}$, $\text{pH} 3,5$

É possível observar que nos primeiros 50 minutos ocorreu uma rápida evolução da curva cinética e que a partir desse instante iniciou-se o equilíbrio. Em aproximadamente 120 minutos foi estabelecido o equilíbrio de adsorção do corante VD sobre as NG. O modelo que melhor representou os dados experimentais foi o de pseudossegunda ordem com a constante cinética $K = 0,08492 \pm 0,01614 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e $R^2 = 0,97992$. Enquanto que o modelo pseudoprimeira ordem apresentou os seguintes valores $R^2 = 0,95232$ e $K = 0,84189 \pm 0,15713 \text{ min}^{-1}$. Resultados semelhantes foram reportados por Moradi et al. (2015) ao estudarem a adsorção de dois corantes vermelhos em grafenos e óxidos de grafeno. Todas as cinéticas apresentadas pelos autores indicaram que modelo PSO melhor descreveu a evolução da adsorção com o tempo.

4.2.3.3 Corante Chrysophenine – CH

As Figuras 55 a e b mostram a estimativa de quantidade de corante adsorvido de acordo com o modelo cinético da pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

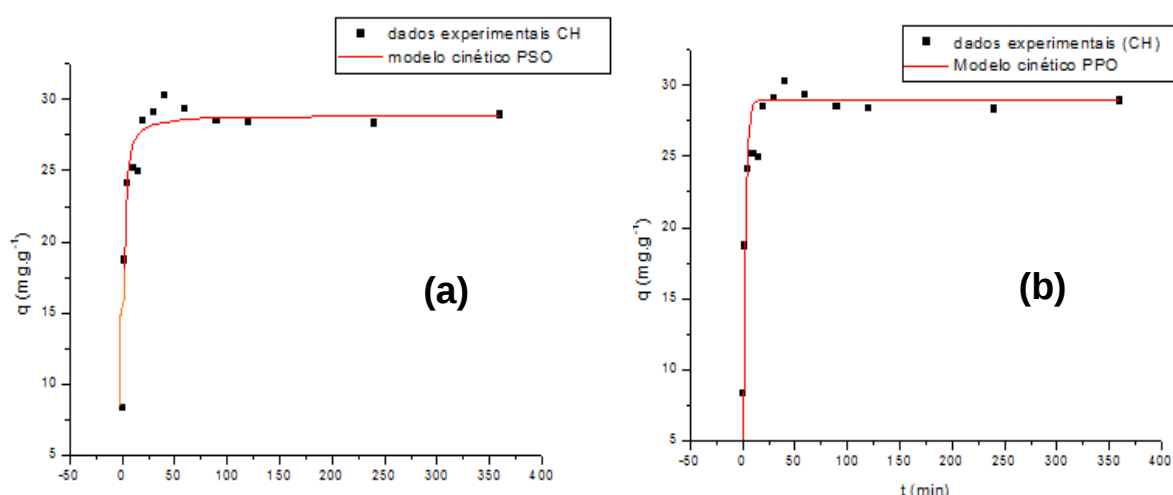


Figura 55: Modelo Cinético PPO e PSO para o corante CH em $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, pH = 3,5, $v = 100 \text{ mL}$, pH 3,5

O estabelecimento do equilíbrio de adsorção ocorreu após cerca de 120 min. A concentração de corante foi reduzida ao equilíbrio nestas condições. Os resultados do modelo cinético para o modelo PSO para os dados experimentais mostraram o valor do coeficiente de correlação 0,87 e p-valor de 0,9237, indicando que este é o melhor modelo para ajustar os dados cinéticos experimentais para o sistema CH/grafeno. O coeficiente de transferência de massa da PSO foi $k = 0,04583 \pm 0,000453 \text{ g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Para o modelo PPO obteve-se $R^2 = 0,75892$ e $K = 0,43481 \pm 0,10079 \text{ min}^{-1}$.

4.2.3.4 Corante Eosina Amarela

As Figuras 56a e 56b mostram a estimativa de quantidade de corante adsorvido de acordo com o modelo cinético da pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

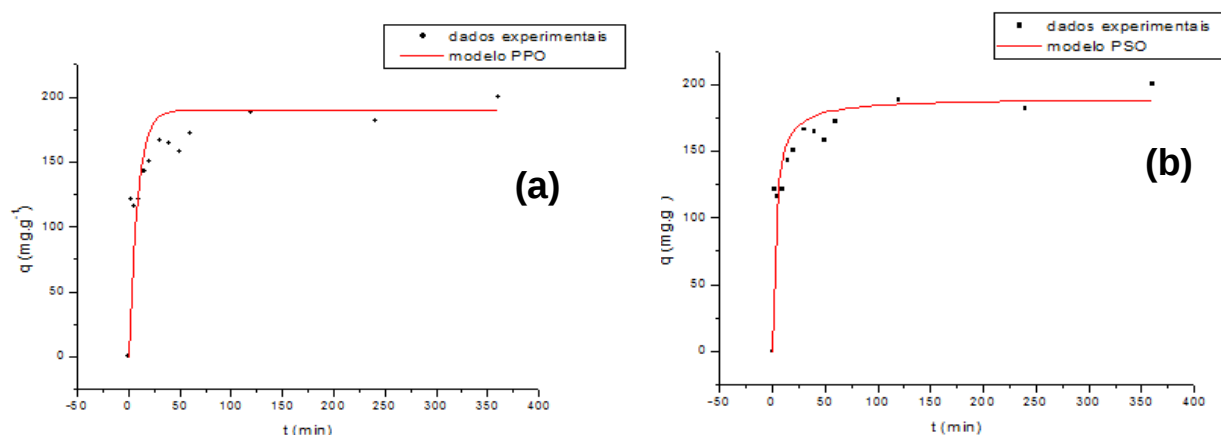


Figura 56: Modelo Cinético PPO e PSO para o corante EA em $C_i = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3,5$, $v = 100 \text{ ml}$

Os resultados do modelo cinético para o modelo PSO para os dados experimentais mostraram o valor do coeficiente de correlação R^2 de 0,87 e p-valor de 0,9337, indicando que este é o melhor modelo para ajustar os dados cinéticos experimentais para o sistema EA/grafeno. O coeficiente de transferência de massa da PSO foi $k = 0,00172 \pm 0,00038 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Kim *et al.*, 2015, avaliando a cinética do corante vermelho ácido 1 em óxido de grafeno reduzido, obtiveram resultados semelhantes. O modelo que melhor ajustou aos dados experimentais foi o de PSO apresentando R^2 de 0,998 e K de $0,0004 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e afirmaram que o modelo PSO é geralmente empregado para a cinética de adsorção de materiais a base de carbono.

4.2.5 Interação entre os corantes e a superfície do grafeno

Alguns estudos reportam que as superfícies de nanofolhas de grafeno interagem com moléculas não polares através de seu plano basal por intermédio de interações do tipo π - π ou por interações hidrofóbicas (CARVALHO *et al* 2016).

Geralmente as interações do tipo π - π ocorrem entre superfícies em contato com moléculas por quando expostas por um longo tempo (CAO et al , 2011).

Neste estudo, pode-se inferir que as interações interfaciais do tipo π - π ocorrem entre os anéis aromáticos presentes na estrutura dos corantes DA, VD, CH e EA e aqueles presentes nas NG, o adsorvente. Essa hipótese mostra-se evidente, pois as interações do tipo π - π referem-se a forças de atração entre sistemas sem interações covalentes. Os resultados podem ser explicados por intermédio das interações entre a superfície do adsorvente e as moléculas do adsorbato.

A Figura 57 mostra uma proposta de representação dessa interação para os corantes DA e VD.

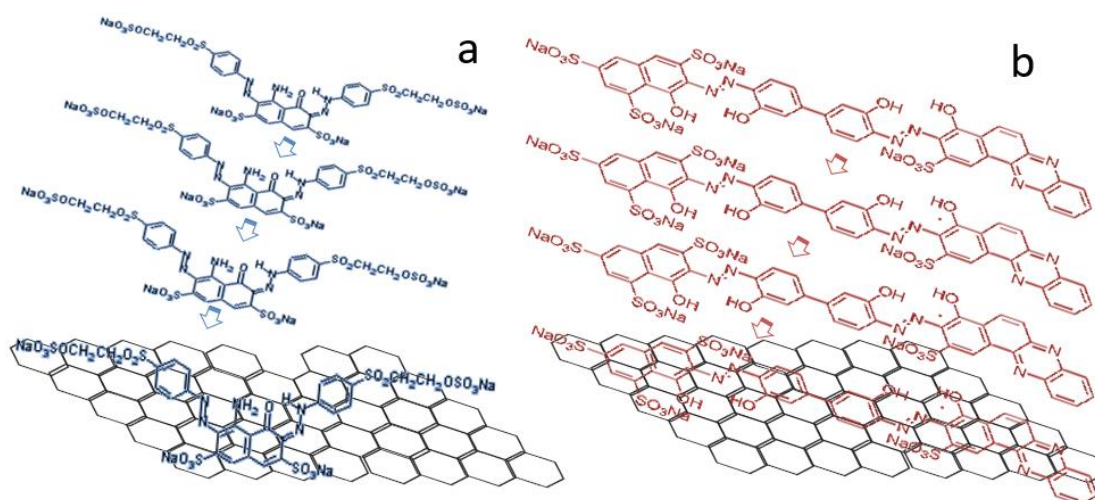


Figura 57: Desenho proposto mostrando a interação entre o corante DA (a) e o corante VD (b) com a superfície do grafeno

Já a Figura 58 ilustra a proposta de representação dessa interação para os corantes CH e EA.

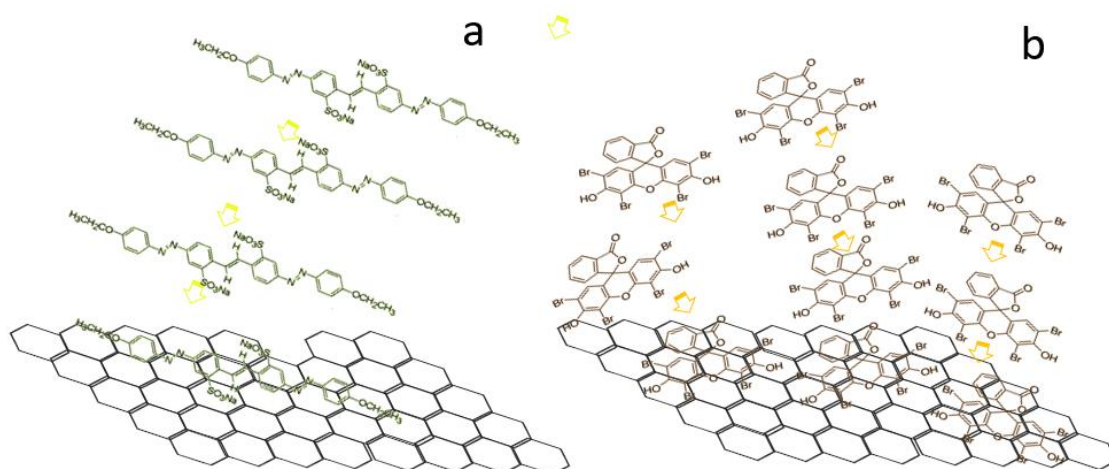


Figura 58: Desenho proposto mostrando a interação entre o corante CH e a superfície do grafeno (a) e o corante EA (b) com a superfície do grafeno

Devido à estrutura molecular diferente dos corantes, o que resulta na interação π - π distinta com o plano basal das NG com corantes avaliados apresentaram comportamentos diferentes sendo que alguns deles apresentaram um recobrimento maior do número de camadas.

A superfície grafeno é capaz de adsorver moléculas não polares no seu plano basal por meio de empilhamento π - π ou interações hidrofóbicas (CAO *et al.*, 2011; ZU; HAN, 2009;). Geralmente, as interações π - π de empilhamento são realizadas por um solvente de mistura de dois componentes, por algum tempo, o que permite contato total destes dois componentes (GRIMME, 2008). Neste sistema de água / corante / NG , interações interfaciais, empilhamento π - π entre grafeno e os anéis aromáticos de corantes pode ocorrer interação π , ou empilhamento π - π . Apesar do grande interesse teórico e experimental, não existe uma descrição unificada de quais os fatores que contribuem para as interações do tipo π - π , Grimme (2008) recomenda o uso do termo com cautela.

Para sistemas que tenham dez átomos de carbono ou menos, há pouca evidência teórica para um papel especial dos orbitais π . Esta visão é apoiada por dados experimentais de mudança de fase de hidrocarbonetos, e até casos extremos, tais como empilhamento intramolecular π - π em ciclofanos (GRIMME, 2008). Assim, o termo " π - π empilhamento " ou interações π - π deve ser usado para descrever uma interação geométrica entre o nanomaterial adsorvente e as moléculas do

adsorvato. Como já mencionado, alguns estudos relataram que o grafeno é capaz de adsorver estruturas não polares no seu plano basal por meio de empilhamento π - π ou de interações hidrofóbicas..

4.2.6 – Ensaios de equilíbrio de adsorção do Corante Drimarem azul Marinho CR-L com o óxido de grafeno e com o óxido de grafeno reduzido sintetizados

Para os materiais sintetizados não foi realizado estudos preliminares nem planejamento experimental uma vez que segundo dados da literatura apresentam comportamento similares as NG avaliadas (KIM *et al.*, 2013; RAMESHA *et al.*, 2011).

A Figura 59 a e a Figura 59 b ilustra o ajuste do modelo aos pontos experimentais para corante DA em GO e em RGO.

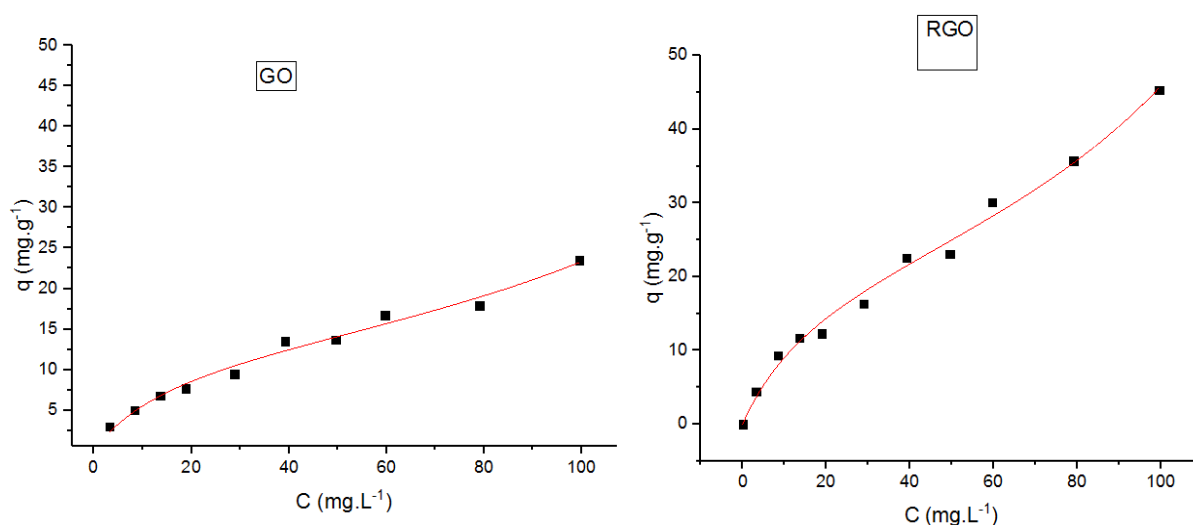


Figura 59: Equilíbrio de adsorção para Modelo BET tipo II para a adsorção sobre o óxido de grafeno - GO e óxido de grafeno reduzido - RGO em sistemas em batelada. Condições de operação: m= 0,01 g; V= 100 mL; C_i = 5-100 mg L⁻¹, 150 rpm; t_e= 120min; pH 3,5

Percebe-se pela linha de tendência que os dados experimentais seguem o comportamento do modelo de BET tipo II.

Observa-se que a capacidade adsorptiva máxima do RGO para as moléculas do Corante DA foi maior do que para o GO. Contrariamente ao observado neste estudo, Moradi *et al.* (2015) estudando dois corantes catiônicos concluíram que a remoção de moléculas catiônicas foi mais intensa para o GO do que para o RGO. Esses resultados indicam que para os corantes aniônicos os maiores valores da capacidade adsorptiva em RGO (carregado positivamente) são devido às características do corante, que por ser carregado negativamente, facilita a interação entre as fases. Por outro lado, para corantes catiônicos os melhores valores da capacidade adsorptiva foram observados para adsorção em GO (MORADI *et al.*, 2015; RONG *et al.*, 2015).

4.2.7 – Ensaios experimentais com reuso das NG e para o corante DA.

Sabe-se que a estabilidade do material e que a habilidade do adsorvente se regenerar durante o processo de adsorção são um fator crucial para aplicações no tratamento de efluentes contendo corantes de águas residuais (RONG *et al.*, 2015; ZHUANG *et al.*, 2016). Ciclos repetidos de adsorção foram realizados para verificar a capacidade de regeneração do adsorvente. A Figura 61 ilustra a quantidade adsorvida por quatro ciclos de reutilização das NG.

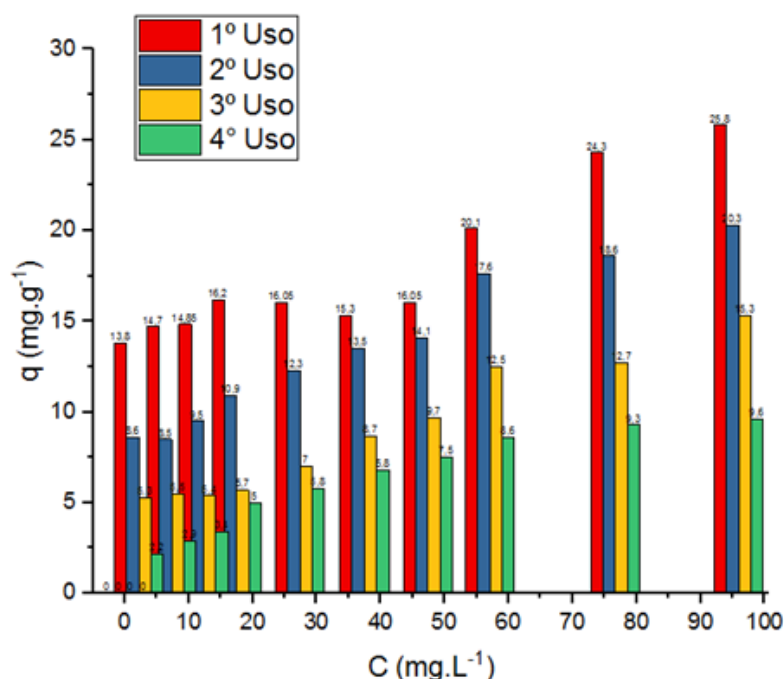


Figura 60: Representação da quantidade adsorvida após quatro ciclos de utilizações das NG.

Verifica-se que apesar de não se ter realizado nenhuma funcionalização no adsorvente para reutilização após o processo de adsorção, os decréscimos médios dos valores das capacidades máximas foram apenas de 74% do primeiro para o segundo ciclo, enquanto que de 68% do segundo para o terceiro ciclo e de 64% do terceiro para o quarto ciclo. Zhuang *et al.* (2016), avaliando o potencial de reuso do adsorvente formado pelo nanocompósito de grafeno/alginato utilizado para a remoção do corante azul de metileno, concluiu que apesar de a capacidade de adsorção reduzir ligeiramente com os ciclos, o material se tratava de um adsorvente facilmente regenerável.

Zhang *et al.* (2016) estudando a adsorção no $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ verificaram que foi possível recuperar o adsorvente. Estudaram seis ciclos consecutivos e concluíram que o material apresentou uma boa capacidade de reciclagem, quando empregado para a remoção do corante azul de metileno, graças a sua estabilidade química. Pode-se inferir, baseando-se nos dados obtidos da caracterização das NG utilizadas neste estudo, que o material apresentou estabilidade química após ser utilizado para adsorção

Figura 62a mostra as linhas de tendência para os modelos de equilíbrio após a realização dos ensaios experimentais com o adsorvente reutilizado.

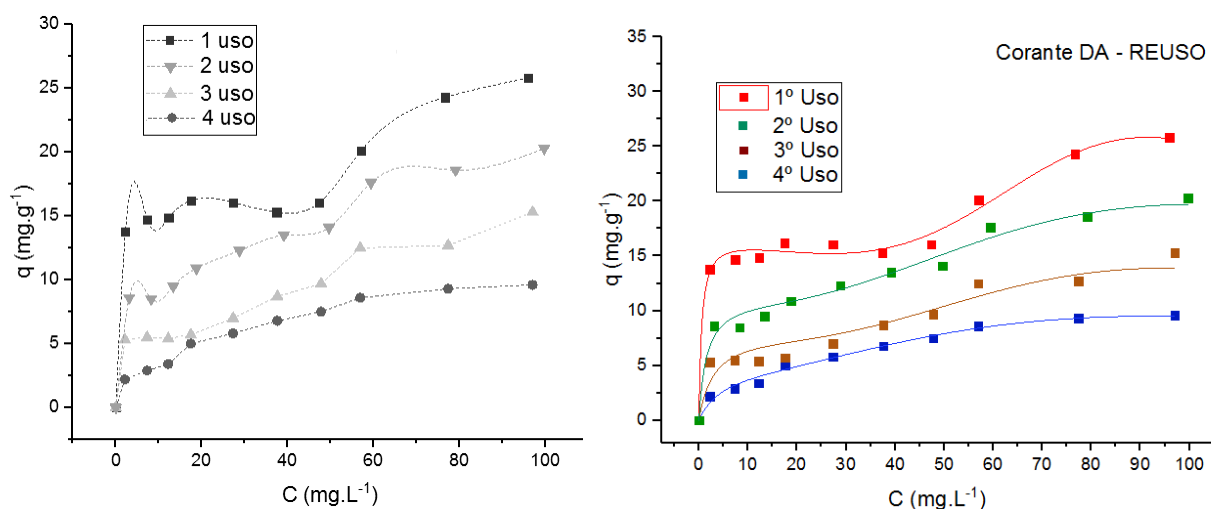


Figura 61: Linhas de tendência para o modelo de equilíbrio para as diversas utilizações das nanofolhas de grafeno xGnP

O

Os parâmetros óbitos por intermédio do ajuste experimental do modelo de BET tipo IV estão mostrados na Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros do modelo de equilíbrio para os sucessivas utilizações das NG.

USO	Parâmetro				R ²
	q_m	K	C_m	n	
1º	17,07	718	335	5,8	0,9757
2º	11,65	579	404	4,15	0,9856
3º	8,44	415	318	3,7	0,9392
4º	5,56	370	488	3,23	0,9833

4.2.8 - Aplicabilidade do material

Mais que pesquisa e inovação, destaca-se a importância do ponto de vista ambiental, o que é especialmente relevante em se tratando de fabricantes de produtos feitos de derivados orgânicos complexos e pouco conhecidos, cujo consumo indiscriminado tem agravado alterações nas reservas hídricas do planeta. Nesse sentido, a utilização do grafeno nos processos de adsorção não interfere efetivamente na qualidade do meio ambiente, uma vez que, além de o grafeno poder ser recuperado, quantidades muito pequenas desse nanomaterial são necessárias – menos de 15 g de grafeno foram utilizados neste trabalho, incluindo a amostra para caracterização e 12,4 g para experimentos em um volume de efluente sintético de 30.000 mL, que foram recuperados após a utilização –, contribuindo, assim, para a sustentabilidade do planeta.

Além disso pode-se destacar a viabilidade econômica. Considerando o valor pago pelo grafeno comercial (\$10 por 100g), foi necessário um investimento de cerca de \$2 proporcionalmente ao preço da massa do grafeno comercial utilizado na realização dos experimentos deste trabalho. Esses valores são pequenos inclusive quando comparados aos custos de estudos realizados com carvão ativado comercial, pois, das diversas empresas que comercializam carvão ativado, o preço de 1.000 g custa, de acordo com as especificações, entre \$30 a \$500, e as massas necessárias para a remediação dos efluentes são muito grandes quando comparadas com as massas do grafeno. Cita-se a pesquisa realizada por Neves (2015), em que se avaliou a adsorção de carvão ativado para a remoção de cor do efluente sintético do corante Remazol Black B. Nessa pesquisa foram utilizados 10 g de carvão ativado comercial para cada batelada de 0,5 L a 5 mg.L⁻¹, após a otimização do planejamento experimental (10 g, 20 g, e 30 g em pH = 2 e T = 60 °C),

resultando em uma necessidade na faixa de 1.000 g de adsorvente para a realização de todos os experimentos.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Os corantes têxteis aniônicos (DA, VD, CH, EA), utilizados comercialmente para coloração na indústria têxtil, foram satisfatoriamente removidos por adsorção por intermédio das NG nas condições de operação estudadas ($C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, velocidade de agitação de 150 rpm, massa de adsorvente = 0,01g, $\text{pH} = 3,5$), valores previamente obtidos por intermédio de estudos preliminares e por planejamento fatorial 2^3 .

Foi confirmado que em valores de pH menores (meio ácido) a remoção dos corantes estudados aumenta significativamente. Em razão da natureza química dos corantes selecionados, todos de caráter aniônico, os resultados mostraram que o pH do meio que mais favoreceu a remoção desses pelas NG foi ácido ($\text{pH} 3,5$), podendo indicar que interações entre os corantes e as superfícies das NG foram favorecidas pela afinidade entre as estruturas aniônicas dos corantes e a superfície das NG carregada positivamente, no pH abaixo do seu pH_{pcz} , que foi calculado no valor aproximado de 3,8. Em solução de pH ácido, o corante (aniônico) exibiu repulsão ao meio líquido e, conseqüentemente, uma maior afinidade às NG, permitindo uma melhor fixação. As melhores capacidades de remoção ocorreram em pH baixo ($\sim 3,5$), menor massa (0,01 g) e concentração do corante inicial elevada (100 mg.L^{-1}). Demonstrando que foram necessárias massas de adsorvente muito pequenas para tratar concentrações elevadas.

Os resultados indicaram um comportamento de adsorção multicamada, em que duas etapas do processo foram claramente identificadas. A primeira, a adsorção na monocamada, cujo perfil se assemelha ao modelo de Langmuir e a segunda etapa a adsorção multicamada devido a altas concentrações de corantes, cujas moléculas se sobrepõem umas sobre as outras

Os dados obtidos dos estudos de equilíbrio de adsorção dos corantes DA, VD, CH e EA pelas NG nas apontaram para isothermas características do modelo de *Brunauer Emmet Teller (BET)*, que representa o comportamento de revestimento multicamadas. Baseado no modelo fenomenológico para adsorção multicamada em fase líquida em sistemas em batelada, este trabalho considerou que os mecanismos

da adsorção dos corantes estudados sobre o nanomaterial de grafite puderam ser avaliados sob a luz do modelo de BET.

Os dados do corante DA ajustaram-se melhor ao modelo de BET tipo IV, apresentando uma capacidade de adsorção na monocamada de $17,7 \text{ mg.g}^{-1}$, um número de camadas de 5,8 e constante de equilíbrio $K=718$.

Para os corantes VD, CH e EA foram ajustados pelo modelo de BET Tipo II, com os seguintes valores para a capacidade máxima de adsorção na monocamada: 22 mg.g^{-1} para o corante VD número de camadas de 9,8 ($q_e = 215,6 \text{ mg.g}^{-1}$) e $K=551$, para o o corante CH 19 mg.g^{-1} , um número de camadas de 35 ($q_e = 665 \text{ mg.g}^{-1}$) e $K=296$ e finalmente para o corante EA um $K = 10,49$ e um número de camadas de 50,27 e $q = 66 \text{ mg.g}^{-1}$ na monocamada ($q_e = 3317,8 \text{ mg.g}^{-1}$), todos os corantes em $T = 26^\circ\text{C}$. Conforme indicado o corante EA, dentre os quatro corantes avaliados, foi o que apresentou uma maior afinidade com as NG, consequentemente apresentou os maiores valores da capacidade adsortiva máxima.

O estudo da adsorção ao longo do tempo foi avaliado por intermédio de dois modelos cinéticos: o de pseudoprimeira ordem e o de pseudossegunda ordem. O modelo pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou para todos os corantes, apresentando as seguintes constantes cinéticas: de $0,008492 \text{ s}^{-1}$ para DA; $0,0165 \text{ s}^{-1}$ para VD; $0,04583 \text{ s}^{-1}$ para CH ; e $0,00172 \text{ s}^{-1}$ para EA..

Os estudos de equilíbrio termodinâmico do presente pesquisa, nas três temperaturas estudadas, apresentaram as maiores capacidades de adsorção nas temperaturas mais baixas apresentando os seguintes valores em 26°C : para o corante DA – $\Delta H = -27,01 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $\Delta S = -35,85 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta G = -15,89 \text{ KJ.mol}^{-1}$ – Corante VD – $\Delta H = -20,71 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $\Delta S = -16,65 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta G = -15,74 \text{ KJ.mol}^{-1}$ – Corante CH – $\Delta H = -111,10 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $\Delta S = -325,9 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta G = -13,656 \text{ KJ.mol}^{-1}$ – Corante EA – $\Delta H = -12,089 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $\Delta S = -20,83 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta G = -5,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$ – e o valor negativo da entalpia sugere que o processo foi de natureza exotérmica para todos os corantes avaliados. Além disso, os dados de entropia mostraram a ocorrência de uma diminuição da desordem na interface sólido-solução, durante a adsorção no sistema. Sendo assim, os valores negativos da energia livre de Gibbs indicaram que o processo de adsorção em NG para os corantes avaliados é espontâneo e que tende a ser mais favorável à medida que a temperatura diminui. Devido à natureza exotérmica de todos os sistemas representados pelas entalpias

de adsorção negativas em todos os sistemas pode-se afirmar que o processo se deu espontaneamente caracterizando fenômeno típico de adsorção física.

As NG utilizadas foram reutilizadas para a realização de novos ensaios de equilíbrio com o corante DA, obtendo-se na monocamada $q = 17 \text{ mg.g}^{-1}$ e 5,8 camadas, $q = 11,6 \text{ mg.g}^{-1}$ e 4,15 camadas, $q = 8,44 \text{ mg.g}^{-1}$ e 3,7 camadas e $q = 5,26 \text{ mg.g}^{-1}$ e , do primeiro ao quarto ciclo de utilização respectivamente, apesar de a capacidade de adsorção reduzir com os ciclos, o material é um adsorvente facilmente regenerável e passível de aplicação de outras funcionalizações.

O GO e o RGO sintetizados foram avaliados como adsorventes, obtendo-se para o GO na monocamada $q = 13,4 \text{ mg.g}^{-1}$ e para o RGO $q = 23,4 \text{ mg.g}^{-1}$.

Os resultados mostraram a aplicabilidade do material estudado, contribuindo para o equilíbrio sustentável do planeta. Indicaram a eficiência na utilização, em quantidades extremamente pequenas, dos nanomateriais de grafite (NG, GO e RGO) para o tratamento de águas residuais contendo corantes têxteis aniônicos.

5.2 PERSPECTIVAS

Sugestões para estudos futuros:

- Avaliar diferentes rotas de obtenção do grafeno;
- Avaliar a reutilização do grafeno para os corantes EA, VD e DR;
- Avaliar a adsorção multicomponente para os corantes estudados nesta pesquisa nas NG;
- Aplicar os nanomateriais (NG, GO e o RGO) em um efluente real.
- Avaliar funcionalizações das NG na adsorção;
- Avaliar funcionalizações para o reuso das NG;
- Imobilizar grafeno em espumas para avaliação da adsorção em colunas de leito fixo;
- Avaliar a adsorção de outros orgânicos nos nanomateriais de grafite.

REFERÊNCIAS

- ABRAHANT, E. N. **Dyes and Their Intermediates**. London: Edward Arnold Ltd, 1977.
- ABIT - Associação Brasileira da Industrial Têxtil e de Confecção. Relatório Técnico, 2016, disponível em <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>> acessado em 27/11/2016.
- ANTERINO, S., PAIVA, T., SILVA, P., ZOBY, L., FERREIRA, J., SOBRINHO, M. M. Adsorção do corante eosina a partir de solução aquosa utilizando cascas de marisco anomalocardia brasiliana. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 8277-8284, 2014.
- BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, v. 58, p. 217-227, 1996.
- BASTIAN, E. Y. O. ROCCO, J. L. S; Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil, CETESB : SINDITÊXTIL, 85 p, São Paulo, 2009.
- BANERJEE, P., SAU, S., DAS, P., MUKHOPADHAYAY, A. Optimization and modelling of synthetic azo dye wastewater treatment using Graphene oxide nanoplatelets: characterization toxicity evaluation and optimization using Artificial Neural Network. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 119, p. 47-57, 2015.
- BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- BELLIS, M. The History of Textile Production: Making Fabric, 2015, disponível em <<http://inventors.about.com/od/famousinventions/fl/The-History-of-Textile-Production-Making-Fabric.htm>> acessado em 10/05/2016.
- CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; VAGHETTI, J. C.P.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 91, P. 1695-1706, 2010.
- CAO, Y., ZHANG, J., FENG, J., WU, P. Compatibilization of immiscible polymer blends using graphene oxide sheets. **Acs Nano**, v. 5, n. 7, p. 5920-5927, 2011.
- CARVALLHO, M. N., DA SILVA, K. S., SALES, D. C., FREIRE, E. M., SOBRINHO, M. A., GHISLANDI, M. G. Dye removal from textile industrial effluents by adsorption

on exfoliated graphite nanoplatelets: kinetic and equilibrium studies. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 9, p. 2189-2198, 2016.

CELEKLI ABUZER , MEHMET YAVUZATMACA, HÜSEYİN BOZKURT, Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*, **Chemical Engineering Journal** v. **152**, 139–145, 2009.

CHANG, Y. P., REN, C. L., QU, J. C., CHEN, X. G. Preparation and characterization of Fe₃O₄/graphene nanocomposite and investigation of its adsorption performance for aniline and pchloroaniline. **Applied Surface Science**, v. 261, n. 0, p. 504–509, 15 nov. 2012.

CHEN, G., WENG, W., WU, D., WU, C., LU, J., WANG, P., CHEN, X.. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. **Carbon**, v. 42, n. 4, p. 753-759, 2004.

CHUNG, D. D. L. A review of exfoliated graphite. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 1, p. 554-568, 2016.

CINCOTTO, F. H., MORAES, F. C., MACHADO, S.A.S., Graphene Nanosheets and Quantum Dots: A Smart Material for Electrochemical Application. **Chemistry A European Journal**. V. 20, pp. 1-9, 2014.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357 / 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 430/ 2011.

CRINI, Gregorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.

CUI, P., LEE, J., HWANG, E., & LEE, H. One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures. **Chemical Communications**, v. 47, n. 45, p. 12370-12372, 2011.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/grafita-natural-sumario-mineral-2014>, acessado em 23/09/2016.

DÍAZ, Estela M. P.; **Segregação de efluentes líquidos industriais: análise econômica através de decisão multicritério utilizando o método ahp–estudo de caso para o setor têxtil/acabamento de malhas** Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

DO NASCIMENTO, R. F., DE LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., DE QUADROS MELO, D., RAULINO, G. S. C **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics:(With CD Containing Computer Matlab Programs)**. World Scientific, 1998.

DU, Q., SUN, J., LI, Y., YANG, X., WANG, X., WANG, Z., XIA, L, Highly enhanced adsorption of congo red onto graphene oxide/chitosan fibers by wet-chemical etching off silica nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 99-106, 2014.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.

FARGHALI, A. A., BAHGAT, M., EL ROUBY, W. M. A., KHEDR, M. H. Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 193-200, 2013.

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

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid state communications**, v. 143, n. 1, p. 47-57, 2007.

FILHO, R. B. A. **Avaliação do Resíduo da Malacocultura como Adsorvente de Corantes Têxteis**, Dissertação de Mestrado, UFPE, Recife, 2012.

FINAR, I.L., **Organic chemistry, The Fundamental Principles** (sixth ed.), vol. 1, Addison Wesley Longman Ltd, England (1973) pp. 793.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1999.

FOO, 5. 5. K., HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FRANK, I. W., TANENBAUM, D. M., VAN DER ZANDE, A. M., MCEUEN, P. L.. Mechanical properties of suspended graphene sheets. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 25, n. 6, p. 2558-2561, 2007.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

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

GAUTAM, R. K., CHATTOPADHYAYA, M. C. Nanomaterials for Wastewater Remediation, Chapter 4 – Graphene-Based Nanocomposites as Nanosorbents, Pages 49–78, 2016.

GEADA, O. M. R. N. D. **Remoção de Corantes Têxteis Utilizando Resíduos Agrícolas a Produção de Milho**. Dissertação de Mestrado, Cidade do Porto, Portugal, Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, 2006. 137 f.

GEANKOPLIS, C. J. **“Transport process and unit operations”** PTR Prentice Hall, 4rd ed., USA, 1993

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

GHISLANDI, M. G. **Nano-scaled Carbon Fillers and their Functional Polymer Composites**. PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 2012.

GHISLANDI, M., TKALYA, E., ALEKSEEV, A., KONING, C., DE WITH, G. Electrical conductive behavior of polymer composites prepared with aqueous graphene dispersions. **Applied Materials Today**, v. 1, n. 2, p. 88-94, 2015.

GONZÁLEZ, J. A., VILLANUEVA, M. E., PIEHL, L. L., COPELLO, G. J. Development of a chitin/graphene oxide hybrid composite for the removal of pollutant dyes: adsorption and desorption study. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 41-48, 2015.

GRIMME, S. Do special noncovalent π - π stacking interactions really exist?. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 18, p. 3430-3434, 2008.

GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B. “Corantes Têxteis”, **Química Nova** **23**, pp. 1-21. 2000.

GUPTA, V. K., JAIN, R., VARSHNEY, S., SAINI, V.K. “Removal of React fix Navy Blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption techniques”. **Journal of Colloid and Interface Science** **307**, pp. 326-332.2007.

GUPTA, V. K., SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

HAN, R., ZHANG J., ZOU W., SHI J., LIU H., Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff, **Journal of Hazardous Materials** B125, p. 266–271, 2005.

HSIU-MEI, C., TING-CHIEN, C., SAN-DE, P., CHIANG, H. L. Adsorption characteristics of Orange II and Chrysophenine on sludge adsorbent and activated carbon fibers. **Journal of hazardous materials**, v. 161, n. 2, p. 1384-1390, 2009.

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

ION, A. C., ALPATOVA, A., ION, I., CULETU, A. Study on phenol adsorption from aqueous solutions on exfoliated graphitic nanoplatelets. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, n. 7, p. 588–595, 25 abr. 2011.

IQBAL, J.; WATTOO, F. H.; WATTOO, M. H. S.; RUKHSANA MALIK A, SYED TIRMIZI, A.; IMRAN, M.; GHANGRO, A. B. Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 5, p. 389-395, 2011.

JERÔNIMO, T. B., GALVÃO, M. B., FALCÃ, J. M. D. S. L. Proposta de utilização do environment value to businesses em projetos de recursos hídricos de despejo de produtos químicos: Estudo de caso das lavanderias no município de Toritama. **Sistemas Gestão**, v. 7, p. 366-378, 2012

KAUR, M.; PAL, K. An investigation for hydrogen storage capability of zirconia-reduced graphene oxide nanocomposite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 47, p. 21861-21869, 2016.

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.

KWIATKOWSKI, M., POLICICCHIO, A., SEREDYCH, M., BANDOSZ, T. J.. Evaluation of CO₂ interactions with S-doped nanoporous carbon and its composites with a reduced GO: Effect of surface features on an apparent physical adsorption mechanism. **Carbon**, v. 98, p. 250-258, 2016.

LACERDA, A. **Agreste tem 2º maior polo têxtil do País - Economia - Estadão**. Disponível em < <http://economia.estadao.com.br/noticias/geral,agreste-tem-2-maior-polo-textil-do-pais-imp-,981078> > 2013. Consultado 19/08/2016

LANGFORD, J. II; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102-113, 1978.

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

LARGEGBREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LAZARIDIS, N. K., KARAPANTSIOS, T. D., GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**. v. 37, p. 3023-3033, 2003.

LI, Y., DU, Q., LIU, T., PENG, X., WANG, J., SUN, J., XIA, L. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 2, p. 361–368, fev. 2013.

LI, Y., DU, Q., LIU, T., SUN, J., JIAO, Y., XIA, Y., ZHU, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 8, p. 1898–1904, ago. 2012.

LIMA, E. C., ROYER, B., VAGHETTI, J. C., BRASIL, J. L., SIMON, N. M., DOS SANTOS, A. A., ... DA SILVA, E. A.. Adsorption of Cu (II) on Araucaria angustifolia

wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of hazardous materials**, v. 140, n. 1, p. 211-220, 2007.

LIU, K., LI, H., WANG, Y., GOU, X., DUAN, Y. Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 477, p. 35-41, 2015.

LUO, P., ZHAO, Y., ZHANG, B., LIU, J., YANG, Y., LIU, J., Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. **Water research**, v. 44, n. 5, p. 1489-1497, 2010.

MACHADO, A. R. T., DA SILVA, A. C. Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e espectroscopia no UV/Vís para quantificação de corantes: agilidade e eficiência para estações de tratamentos de efluentes têxteis. **REVISTA PRODUÇÃO E ENGENHARIA**, v. 4, n. 2, p. 427-432, 2016.

MARBÁN, G. BET adsorption reaction model based on the pseudo steady-state hypothesis for describing the kinetics of adsorption in liquid phase. **Journal of colloid and interface science**, v. 467, p. 170-179, 2016.

NDLOVU, T., KUVAREGA, A. T., AROTIBA, O. A., SAMPATH, S., KRAUSE, R. W., MAMBA, B. B. Exfoliated graphite/titanium dioxide nanocomposites for photodegradation of eosin yellow. **Applied Surface Science**, v. 300, p. 159-164, 2014.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. P., MORALES-TORRES, S., GOMES, H., SILVA, A. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono!. **QUÍMICA**, v. 128, p. 21-27, 2013.

MACHADO, A. R. T.; DA SILVA, A. C. Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e espectroscopia no UV/Vís para quantificação de corantes: agilidade e eficiência para estações de tratamentos de efluentes têxteis. **REVISTA PRODUÇÃO E ENGENHARIA**, v. 4, n. 2, p. 427-432, 2016.

MARCANO, D. C., KOSYNKIN, D. V., BERLIN, J. M., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS nano**, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C. HARRIOT, P. **“Unit Operations of Chemical Engineering”**, McGraw-Hill, 1985.

MENDES, Carolina. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. **Revista Matéria**, v. 20, n. 4, p. 898-908, 2016.

MME – Ministério de Minas e Energia, disponível em <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28_RT41_Perfil_da_Grafita.pdf/e5341ed6-cc72-47f1-b3a4-eca894a2cb80>, acessado em 23/09/2016.

MITTAL, A.; JHARE, D.; MITTAL, J. Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-oiled Soya: Isotherm, kinetics and bulk removal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 179, p. 133-140, 2013.

MONSHI, A., FOROUGH, M. R., & MONSHI, M. R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 2, n. 03, p. 154, 2012.

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.

NAGHASH, Amirsaleh; SATTARI, Sorena; RASHIDI, Alimorad. Experimental assessment of convective heat transfer coefficient enhancement of nanofluids prepared from high surface area nanoporous graphene. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 78, p. 127-134, 2016.

NEVES, H. J. P. Avaliação experimental e modelagem do processo de remoção de corante têxtil remazol preto B de fase aquosa por adsorção com carvão ativado. Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

NOVOSELOV, Kostya S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

OLIVEIRA, E. H. C.. Adsorção de corantes da indústria têxtil (Indosol) em resíduos industriais (Lama Vermelha e Argila Esmectita). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

OLIVEIRA, E. H. C., MENDONÇA, É. T., BARAUNA, O. S., FERREIRA, J. M., DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Study of variables for optimization of the dye indosol adsorption process using red mud and clay as adsorbents. **Adsorption**, v. 22, n. 1, p. 59-69, 2016.

OSSONON, B. D., BELANGER, D. Functionalization of graphene sheets by the diazonium chemistry during electrochemical exfoliation of grafite. **Carbon**, n. 111, p. 88 – 93, 2017.

PAZ, A. **Lavanderias de jeans em Toritama podem ser interditadas - Textile Industry**. Disponível em < <http://textileindustry.ning.com/forum/topics/lavanderias-de-toritama-podem-ser-interditadas?commentId=2370240%3AComment%3A298678>> acessado em 20/11/2015.

PAIVA, T.M.N, Estudo de remoção de corantes aniônicos em conchas de moluscos bivalves. Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015

PASSARI, L. M. Z. G., SOARES, P. K., BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S.. Estatística aplicada à química: dez dúvidas comuns. **Química Nova**, 2011.

PEREIRA, M. F. R.; SOARES S.F.; ÓRFÃO J.J.M. & FIGUEIREDO J.L., Adsorption of dyes on active carbons: influence of surface chemical groups, **Carbon**, 41, p.811-821, 2003.

PURKAIT, M. K.; DASGUPTA, S.; DE, S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. **Journal of Environmental Management**. v. 76, p. 135-142, 2005.

RAMESHA, G. K., KUMARA, A. V., MURALIDHARA, H. B., SAMPATH, S. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. **Journal of colloid and interface science**, v. 361, n. 1, p. 270-277, 2011.

RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R., AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70-80, 2010.

RESENDE, L. P. Reuso na indústria têxtil e lavanderias. **Revista Hydro, São Paulo**, ano, v. 6, p. 14-19, 2012.

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

ROBATI, D., RAJABI, M., MORADI, O., NAJAFI, F., TYAGI, I., AGARWAL, S., GUPTA, V. K.. Kinetics and thermodynamics of malachite green dye adsorption from aqueous solutions on graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 259-263, 2016.

RODRÍGUEZ, B. A. G. **Síntese e caracterização de grafeno oxidado e nanofitas de carbono e estudos de suas possíveis aplicações**. Tese de Doutorado. UFPE, Recife, 2015.

RONG, X., QIU, F., QIN, J., ZHAO, H., YAN, J., YANG, D. A facile hydrothermal synthesis, adsorption kinetics and isotherms to Congo Red azo-dye from aqueous solution of NiO/graphene nanosheets adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 354-363, 2015.

ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., LLEWELLYN, P., MAURIN, G., SING, K. S. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. Academic press, 2013.

ROTTE, N. K., YERRAMALA, S., BONIFACE, J., SRIKANTH, V. V., Equilibrium and kinetics of Safranin O dye adsorption on MgO decorated multi-layered graphene. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 412-419, 2014.

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

RUTHEVEN, D.M. GODDARD, **Sorption and diffusion of Aromatic Hydrocarbons in Faujasite Type Zeolites**. Equilibrium Isotherms and Separation

Factors-Zeolites, 6, 275-282, 1986

SANJAY INDUSTRIES, disponível em <<http://sanjayindustries.net.in/direct-orange-se.html>>, 2015. Acesso em 28/08/2016.

SCHERRER, P. G. N. G., 1918, vol. 2. **Search PubMed**, p. 98.

SCHEUFELE, F. B., MÓDENES, A. N., BORBA, C. E., RIBEIRO, C., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., BERGAMASCO, R., PEREIRA, N. C. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328-1341, 2016.

SHARMA, P., SAIKIA, B. K., DAS, M. R. Removal of methyl green dye molecule from aqueous system using reduced graphene oxide as an efficient adsorbent: kinetics, isotherm and thermodynamic parameters. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, p. 125-133, 2014.

SHI-JIA, M., YU-CHANG, S., LI-HUA, X., SI-DONG, L., TE, H., & HONG-BO, T. X-Ray Diffraction Pattern of Graphite Oxide. **Chinese Physics Letters**, v. 30, n. 9, p. 096101, 2013.

SING, K. SW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SILVA FILHO, E. B., ALVES, M. C. M., DA MOTTA, M., DA COSTA OLIVEIRA, E. H., JUNIOR, W. B. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. **Quim. Nova**, v. 31, n. 5, p. 985-989, 2008.

SITKO, R; ZAWISZA, B; MALICKA, E. Graphene as a new sorbent in analytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 51, p. 33-43, 2013.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.

SOBON, G., SOTOR, J., JAGIELLO, J., KOZINSKI, R., ZDROJEK, M., HOLDYNSKI, M., ... ABRAMSKI, K. M. Graphene oxide vs. reduced graphene oxide as saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser. **Optics express**, v. 20, n. 17, p. 19463-19473, 2012.

TAN, I.A.W., HAMEED, B.H. AHAMED, A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, 127, pp. 111-119. 2007

TAN, K. B., VAKILI, M., HORRI, B. A., POH, P. E., ABDULLAH, A. Z., SALAMATINIA,. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229-242, 2015.

TERRONES, M., BOTELLO-MÉNDEZ, A. R., CAMPOS-DELGADO, J., LÓPEZ-URÍAS, F., VEGA-CANTÚ, Y. I., RODRÍGUEZ-MACÍAS, F. J., TERRONES, H. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. **Nano Today**, v. 5, n. 4, p. 351-372, 2010.

TOUPIN, M., BELANGER, D. Spontaneous functionalization of carbon black by reaction with 4-nitrophenyldiazonium cations. **Langmuir**, v. 24, p. 1910 – 1917, 2008.

VOGEL, A. I. - Química orgânica qualitativa 3vol- Ao Livro Técnico 1971.

WANG Y, SHAO Y, MATSON DW, LI J, LIN Y. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing. **ACS nano**, v. 4, n. 4, p. 1790-1798, 2010.

WANG, Y.; LIN, S.; JUANG, R. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. B (102), p. 291-302, 2013.

WILLMOTT, N.; GUTHRIE, J.; NELSON, Gordon. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 114, n. 2, p. 38-41, 1998.

WU, Z., ZHONG, H., YUAN, X., WANG, H., WANG, L., CHEN, X., WU, Y. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. **water research**, v. 67, p. 330-344, 2014.

XIANG, Jinglei; DRZAL, Lawrence T. Thermal conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet paper. **Carbon**, v. 49, n. 3, p. 773-778, 2011.

XU, J.; WANG, L.; ZHU, Y. Decontamination of Bisphenol A from Aqueous solution by Graphene Adsorption. **Langmuir**, v.28, n. 22, p. 8418–8425, mai. 2012.

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

YAGUB, M. T., SEN, T. K., AFROZE, S., ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANG X, LI J, WEN T, REN X, HUANG Y, WANG X. Adsorption of naphthalene and its derivatives on magnetic graphene composites and the mechanism investigation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 422, p. 118-125, 2013.

YOUSSEF, A. M., EI-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.

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

ZHANG, L. Y., ZHANG, W., ZHOU, Z., & LI, C. M. γ -Fe₂O₃ nanocrystals-anchored macro/meso-porous graphene as a highly efficient adsorbent toward removal of methylene blue. **Journal of colloid and interface science**, v. 476, p. 200-205, 2016.

ZHAO, G.; LI, J.; WANG, X. Kinetic and thermodynamic study of 1-naphthol adsorption from aqueous solution to sulfonated graphene nanosheets. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 185–190, 1 set. 2011.

ZHUANG, Y., YU, F., CHEN, J., MA, J. Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite: Comparison of single-network and double-network hydrogels. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 147-156, 2016.

.

APÊNDICES

Apêndice 1: Matriz de planejamento fatorial 2^3 para o corante DA

Ensaio	m(g)	C (mg.L ⁻¹)	t (h)	q ₁ (mg.g ⁻¹)	q ₂ (mg.g ⁻¹)	q _{médio} (mg.g ⁻¹)	desvio médio
1	0,01 (-)	5 (-)	2 (-)	5,6	6,7	6,15	± 0,55
2	0,01 (-)	5 (-)	6 (+)	6,3	6,32	6,31	± 0,01
3	0,01 (-)	100 (+)	2 (-)	25,4	24,9	25,1	± 0,25
4	0,01 (-)	100 (+)	6 (+)	26,6	25,6	25,1	± 0,5
5	0,20 (+)	5 (-)	2 (-)	1,47	1,47	1,47	0
6	0,20 (+)	5 (-)	6 (+)	1,47	1,47	1,47	0
7	0,20 (+)	100 (+)	2 (-)	10,24	9,84	10,04	± 0,2
8	0,20 (+)	100 (+)	6 (+)	10,71	10,75	10,73	± 0,02
9	0,105 (0)	50 (0)	4(0)	9,89	9,7	9,81	± 0,095

Apêndice 2: Matriz de planejamento fatorial 2^3 para o corante VD

Ensaio	m(g)	C (mg.L ⁻¹)	t (h)	q ₁ (mg.g ⁻¹)	q ₂ (mg.g ⁻¹)	q _{médio} (mg.g ⁻¹)	desvio médio
1	0,01 (-)	5 (-)	2 (-)	17,2	14,86	16,03	1,17
2	0,01 (-)	5 (-)	6 (+)	19,5	18,1	18,8	0,7
3	0,01 (-)	100 (+)	2 (-)	39,1	40,5	39,8	0,7
4	0,01 (-)	100 (+)	6 (+)	39,8	40,85	40,325	0,525
5	0,20 (+)	5 (-)	2 (-)	4,11	4,8	4,455	0,345
6	0,20 (+)	5 (-)	6 (+)	4,16	4,9	4,53	0,37
7	0,20 (+)	100 (+)	2 (-)	14,55	14,93	14,74	0,19
8	0,20 (+)	100 (+)	6 (+)	16,16	14,13	15,145	1,015
9	0,125(0)	50 (0)	4(0)	12,3	12,7	12,5	0,2

Apêndice 3: Matriz de planejamento fatorial 2^3 para o corante CH

Ensaio	m(g)	C (mg.L ⁻¹)	t (h)	q ₁ (mg.g ⁻¹)	q ₂ (mg.g ⁻¹)	q _{médio} (mg.g ⁻¹)	desvio médio
1	0,01 (-)	5 (-)	2 (-)	11,1	10,6	10,85	0,25
2	0,01 (-)	5 (-)	6 (+)	12,7	11	11,85	0,85
3	0,01 (-)	50 (+)	2 (-)	30,5	30,4	30,45	0,05
4	0,01 (-)	50 (+)	6 (+)	28,6	28,8	28,7	0,1
5	0,20 (+)	5 (-)	2 (-)	2,07	2,07	2,07	0
6	0,20 (+)	5 (-)	6 (+)	2,07	2,07	2,07	0
7	0,20 (+)	50 (+)	2 (-)	15,95	16,09	16,02	0,07
8	0,20 (+)	50 (+)	6 (+)	17,23	15,65	16,44	0,79
9	0,125(0)	25 (0)	4(0)	15,65	17,23	16,44	0,79

Apêndice 4: Matriz de planejamento fatorial 2^3 para o corante EA

Ensaio	m(g)	C (mg.L ⁻¹)	t (h)	q ₁ (mg.g ⁻¹)	q ₂ (mg.g ⁻¹)	q _{médio} (mg.g ⁻¹)	desvio médio
1	0,01 (-)	5 (-)	2 (-)	12,7	11,85	12,275	0,425
2	0,01 (-)	5 (-)	6 (+)	14,45	14,6	14,525	0,075
3	0,01 (-)	100 (+)	2 (-)	152,5	175	163,75	11,25
4	0,01 (-)	100 (+)	6 (+)	179	184	181,5	2,5
5	0,20 (+)	5 (-)	2 (-)	0,51	0,49	0,5	0,01
6	0,20 (+)	5 (-)	6 (+)	0,65	0,78	0,715	0,065
7	0,20 (+)	100 (+)	2 (-)	5,73	5,57	5,65	0,08
8	0,20 (+)	100 (+)	6 (+)	9,42	9,42	9,42	0
9	0,125(0)	50 (0)	4(0)	1,38	1,38	1,38	0

ANEXOS

Anexo 1a: Ficha técnica das nanofolhas de grafite xGnP®



XG sciences
THE MATERIAL DIFFERENCE


xGnP®
TECHNICAL DATA SHEET

xGnP® Graphene Nanoplatelets

A unique carbon nonomaterial with multifunctional properties

xGnP® Graphene Nanoplatelets are ultrathin particles of graphite that can also be thought of as short stacks of graphene sheets made through a proprietary manufacturing process. We produce several grades and sizes with thickness ranging from 1 to 20 nanometers and width ranging from 1 to 50 microns.

The unique size and platelet morphology of xGnP® Graphene Nanoplatelets makes these particles especially effective at providing **barrier properties**, while their pure graphitic composition makes them excellent electrical and **thermal conductors**. Unlike many other additives, xGnP® Graphene Nanoplatelets can improve **mechanical properties** such as stiffness, strength, and surface hardness of the matrix material.

xGnP® Graphene Nanoplatelets are compatible with almost all polymers, and can be an active ingredient in inks or coatings as well as an excellent additive to plastics of all types. Our unique manufacturing processes are **non-oxidizing**, so our material has a pristine graphitic surface of sp² carbon molecules that makes it especially suitable for applications requiring high electrical or thermal conductivity.

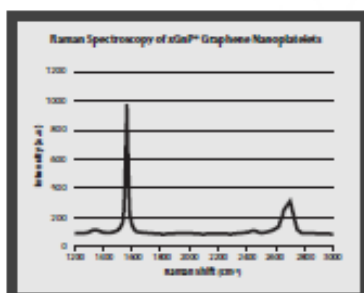
Available as bulk powder or in dispersions: xGnP® bulk dry powder • Grade C • Grade H • Grade M xGnP® dispersions • Aqueous • IPA • Organic solvents • Resins and custom www.xgsciences.com Phone: +01.517.703.1110 Fax: +01.517.703.1113 Email: info@xgsciences.com	Potential applications include: • Ultracapacitor electrodes • Anode materials for lithium-ion batteries • Conductive additive for battery electrodes • Electrically conductive inks • Thermally conductive films and coatings • Additive for lightweight composites • Films or coatings for EMI shielding • Substrate for chemical and biochemical sensors • Barrier material for packaging • Additive for super-strong concrete • Additive for metal-matrix composites
---	---

© 2013 XG Sciences, Inc. All rights reserved.

www.xgsciences.com


Anexo 1b: Ficha técnica das nanofolhas de grafite xGnP®**xGnP® Grade M Product Characteristics**

xGnP® Graphene Nanoplatelets are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. **Grade M** particles have an average thickness of approximately **6 to 8 nanometers** and a typical surface area of **120 to 150 m²/g**. **Grade M** is available with average particle diameters of **5, 15 or 25 microns**.

**Characteristics of Bulk Powder**

Appearance	Black granules
Bulk Density	0.03-0.1 g/cc
Oxygen Content	<1%
Residual Acid Content	<0.5 wt%

	Parallel to Surface	Perpendicular to Surface
Density (g/cc)	2.2	
Carbon Content (%)	>99.5	
Thermal Conductivity (W/mK)	3,000	6
Thermal Expansion (CTE) (m/m/°C)	4 - 6 x 10 ⁻⁶	0.5 - 1.0 x 10 ⁻⁶
Tensile Modulus (GPa)	1,000	N/A
Tensile Strength (GPa)	5	N/A
Electrical Conductivity (S/m)	10 ⁷	10 ⁹

XG Sciences believes the information in this technical data sheet to be accurate at publication. XG Sciences does not assume any obligation or liability for the information in this technical data sheet. No warranties are given. All implied warranties of fitness for a particular purpose are expressly excluded. No freedom from infringement of any patent owned by XG Sciences or other is to be inferred. XG Sciences encourages its customers to review their manufacturing processes and applications for xGnP® from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that this material is not utilized in ways that it is not intended or tested. Product literature and safety data sheets should be consulted prior to use. Please contact XG Sciences or visit www.xgsciences.com for the most current technical information.

www.xgsciences.com

Phone: +01.517.703.1110

Fax: +01.517.703.1113

XG sciences
THE MATERIAL DIFFERENCE

General Inquiries: info@xgsciences.com

Sales Inquiries: sales@xgsciences.com

Korean Sales: sales@xgsciences.com.kr

