

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

CAROLINE MARIA BEZERRA DE ARAUJO

ESTUDO DA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE GRAFITE E GRAFENO
PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIO AQUOSO

RECIFE

2018

CAROLINE MARIA BEZERRA DE ARAUJO

**ESTUDO DA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE GRAFITE E GRAFENO
PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIO AQUOSO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi

Recife
2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

A663m Araújo, Caroline Maria Bezerra de.
Estudo da produção e aplicação de óxidos de grafite e grafeno para remoção de contaminantes em meio aquoso / Caroline Maria Bezerra de Araújo. – 2018.
129 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.
Coorientador: Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.
Inclui Referências, Apêndices e Anexo.

1. Engenharia Química. 2. Óxido de grafeno. 3. Nanomateriais. 4. Azul de metileno. 5. Tratamento de efluentes. 6. Planejamento experimental. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da. (Orientador). II. Ghislandi, Marcos Gomes. (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-168

CAROLINE MARIA BEZERRA DE ARAÚJO

**ESTUDO DA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE GRAFITE E
GRAFENO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIO
AQUOSO**

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 20 de Fevereiro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Mauricio Alves da Motta Sobrinho/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi/DEM-UACSA-UFRPE
(Coorientador)

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti/DEQ-UFPE
(Examinador Externo)

Prof^a. Dr^a. Maria Fernanda Pimentel/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida;

À minha mãe Claudia Bezerra da Costa por estar sempre ao meu lado;

À minha família e amigos que me ajudaram e me compreenderam nos momentos difíceis;

Aos meus orientadores Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho e Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi por estarem ao meu lado me guiando e dando suporte;

A todos os colegas e professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco por ajudarem ao longo da minha formação profissional e acadêmica;

Aos companheiros Romero Barbosa Assis, Ana Maria Salgueiro Baptisttella e Karolyne Silva pela amizade e dedicação sempre;

Aos professores Marilda Carvalho, Maria Fernanda Pimentel e Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti por todo apoio; e aos alunos Gabriel Rodrigues Bezerra da Costa e Gabriel Filipe Oliveira do Nascimento por toda ajuda e por compartilharem todos os momentos que levaram a finalização deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A presença de corantes em efluentes têxteis industriais tem se tornado um grave problema devido aos seus efeitos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana. Vários processos vêm sendo estudados para remover corantes de ambientes aquáticos, sendo a adsorção um dos métodos considerados mais promissores para o tratamento de águas e efluentes, pois combina baixo custo e alta eficiência. Neste contexto, o grafeno e seus nano materiais foram estabelecidos como materiais-chave para a remoção de contaminantes em meio aquoso, principalmente devido à sua elevada área superficial teórica, boa estabilidade e baixa densidade. O objetivo deste trabalho consiste em obter, analisar e comparar diferentes amostras de óxido de grafeno (OG), focando na aplicação do OG como adsorvente para a remoção de contaminantes em meio aquoso. A etapa de produção foi feita utilizando planejamento experimental como ferramenta para analisar modificações sistemáticas no método de Hummers modificado. Durante a etapa de produção de OG, foram avaliados os efeitos de diferentes tempos de sonicação e de reação, na qualidade do produto obtido para a aplicação em adsorção, onde a principal resposta analisada foi o percentual de remoção do corante Azul de Metileno (AM). Nesta etapa, as melhores condições observadas para a produção do material foram com 3 horas de reação e sem banho ultrassônico, onde se obteve percentual de remoção do corante acima de 99% para concentração inicial de AM de 100 mg.L⁻¹. Viu-se também que tanto o banho ultrassônico quanto o aumento no tempo de reação apresentaram efeito negativo sob a produção do OG, para esta aplicação específica. Em seguida, foi possível obter indícios da presença do OG nas melhores amostras produzidas pela determinação de Ponto de Carga Zero, varredura na região do UV-visível, análise de Difração de Raios X e espectroscopia Raman. De acordo com os melhores resultados do planejamento, foi feita a avaliação da remoção do corante AM em meio aquoso, através de estudos de pH, equilíbrio de adsorção e cinética. Constatou-se que o melhor pH para adsorção está entre 5-6, as capacidades máximas adsorptivas previstas pelo modelo de Langmuir são 365,14 mg.g⁻¹ (amostra OG0123) e 504,77 mg.g⁻¹ (amostra OG0125), tendo os dados melhor se ajustado ao modelo de Temkin. O equilíbrio foi atingido rapidamente em menos de 20 minutos. Por fim, fez-se a avaliação da remoção de cor e turbidez de um efluente têxtil real, utilizando o tratamento por adsorção com as amostras de OG. Neste caso, foram feitos estudo de massa, pH e cinética e as melhores condições foram 30 mL de efluente para 1 mL de OG, 1 hora de adsorção, sem correção de pH. Em seguida foi feito estudo do tempo de decantação do adsorvente após a adsorção. Observou-se que os volumes dos decantados se estabilizavam em cerca de 30 min. Ao final, foi feita a comparação dos parâmetros obtidos para o efluente bruto e o tratado via adsorção com OG. Os percentuais de remoção de cor ficaram acima de 75%, os de turbidez e DQO em torno de 90% e 60%, respectivamente.

Palavras-chave: Óxido de grafeno. Nanomateriais. Azul de metileno. Tratamento de efluentes. Planejamento experimental.

ABSTRACT

The presence of dyes in industrial textile effluents has become a serious problem due to its harmful effects on the environment and human health. Several processes have been studied to remove dyes from aquatic environments, with adsorption being one of the most promising methods for water and wastewater treatment, since it combines low cost and high efficiency. In this context, graphene and its nano materials were established as key materials for removal of contaminants in aqueous medium, mainly due to their high theoretical surface area, good stability and low density. The aim of this work is to produce, analyze and compare different samples of graphene oxide (GO), focusing on its application as adsorbent for the removal of contaminants in aqueous medium. The production step was done using experimental design as a tool to analyze systematic modifications in Hummers method. During the GO production stage, the effects of different ultrasonic bath and reaction times on the quality of the product for the application in adsorption were evaluated, where the main response analyzed was the percentage removal of Methylene Blue (MB). In this stage, the best conditions observed for the GO production were 3 hours of reaction and no ultrasonic bath. In this case, a percentage removal of MB above 99% was obtained for the initial concentration of MB equal to 100 mg.L^{-1} . It was also observed that both the ultrasonic bath and the increase in the reaction time have a negative effect under the productive process of GO, for this specific application. Then, it was possible to obtain evidences of GO presence in the best samples produced by performing Potential of Zero Charge analysis, UV-visible region scanning, X-Ray Diffraction analysis and Raman spectroscopy. According to the best results obtained in the factorial design, studies were carried out regarding the removal of the MB in aqueous medium, evaluating the influence of pH, adsorption equilibrium and kinetics. It was found that the best pH for adsorption is between 5-6, the maximum adsorption capacity predicted by the Langmuir model is 365.14 mg.g^{-1} for sample OG0123, and 504.77 mg.g^{-1} for sample OG0125, and the equilibrium data better fitted the Temkin model. The equilibrium can be reached quickly in less than 20 min of experiment. Finally, the study of colour and turbidity removal of a real textile effluent, using adsorption with the GO samples was carried out. In this case, mass, pH and kinetics were studied, and the best conditions were 30 mL of effluent for 1 mL of GO, 1 hour of adsorption and no pH correction. Then, the adsorbent settling time was studied after adsorption. It could be seen that the system stabilized in approximately 30 min. Parameters obtained for the crude effluent and the wastewater treated with GO were compared. The percentages of colour removal were over 75%; and for turbidity and COD removal, they were approximately 90% and 60%, respectively.

Keywords: Graphene oxide. Nanomaterials. Methylene blue. Wastewater treatment. Experimental design.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma de um sistema de tratamento por lodo ativado no processo de tratamento secundário de efluentes	26
Figura 2 – (A) Estrutura em rede dos átomos de carbono; (B) ligações σ no plano e os orbitais π na folha de grafeno	30
Figura 3 – Fluxograma simplificado da metodologia empregada no trabalho.	41
Figura 4 – Fotografia do óxido de grafeno obtido após secagem.	44
Figura 5 - Espectro de absorção e estrutura química do corante AM	47
Figura 6 – Fotografias dos testes realizados a fim de verificar a presença do Efeito Tyndall num béquer contendo (A) suspensão do óxido obtida pela reação em presença de KMnO_4 ; (B) água destilada	64
Figura 7 – Fotografia do tubo contendo a suspensão de OG	70
Figura 8 – Ilustração do comportamento do sistema OG+AM em suspensão aquosa após a centrifugação	73
Figura 9 – Gráfico da interpretação conjunta dos dados obtidos no planejamento 2^2	74
Figura 10 – Fotografias de antes e depois dos testes de adsorção com o corante para (A) a amostra OG0123 e (B) a amostra OG0125	76
Figura 11 – Gráfico pH inicial vs. pH final das soluções para o estudo do PCZ das amostras ■ OG0125 e ◆ OG0123	77
Figura 12 – resultados da espectroscopia de absorção UV-visível das amostras de OG em solução aquosa	79
Figura 13 – Espectro Raman do grafite em pó utilizado durante a síntese das amostras de OG	80
Figura 14 - Espectros Raman das amostras OG0123 (A), OG0125 (B), OG0225 (C) e OG0425 (D).	81
Figura 15 - Espectro de DRX da amostra do grafite utilizado durante as sínteses dos materiais.	82
Figura 16 - Espectros DRX das amostras (A) -OG0425 e -OG0225; (B) -OG0123 e -OG0125	83

Figura 17 – pH da solução de corante vs. capacidade adsortiva para as amostras ■ OG0125 e ◆ OG0123	84
Figura 18 – pH da solução de corante vs. % de remoção do corante para as amostras ■ OG0125 e ◆ OG0123	85
Figura 19 – Variação do percentual de remoção com a o aumento da concentração do corante no equilíbrio, para as amostras ● OG0125 e ◆ OG0123	86
Figura 20 – Isotermas de adsorção para as amostras ● OG0125 e ◆ OG0123	87
Figura 21 – Isotermas dos modelos linearizados de (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkin e (D) BET para líquidos, para a adsorção de AM nas amostras ● OG0125 e ◆ OG0123	89
Figura 22 – Gráficos dos ajustes não lineares dos dados ao modelo de Langmuir para as amostras (A) OG0123 e (B) OG0125	90
Figura 23 – Gráficos dos ajustes não lineares dos dados ao modelo de Temkin para as amostras (A) OG0123 e (B) OG0125	90
Figura 24 - Esquema ilustrando como ocorrem os processos de interação entre a superfície do OG e as moléculas do corante azul de metileno em meio aquoso	93
Figura 25 – Gráfico da variação do percentual de remoção de AM com o tempo para as amostras ● OG0125 e ◆ OG0123	94
Figura 26 – Gráfico da variação da capacidade adsortiva ao longo do tempo para as amostras ● OG0125 e ◆ OG0123	94
Figura 27 – Ajuste dos modelos linearizados aos dados experimentais (A) modelo de pseudo-primeira ordem; (B) modelo de pseudo-segunda ordem, para as amostras ■ OG0125 e ◆ OG0123	95
Figura 28 - Gráfico do ajuste não linear ao modelo de pseudo-segunda ordem para a amostra OG0123	96
Figura 29 - Gráfico do ajuste não linear ao modelo de pseudo-segunda ordem para a amostra OG0125	97
Figura 30 – Gráfico do % remoção da cor do efluente vs. concentração de OG para as amostras ■ OG0125 e ◆ OG0123	99

Figura 31 – Gráfico do % remoção da turbidez do efluente vs. concentração de OG para as amostras ■ OG0125 e ◆ OG0123	100
Figura 32 – Gráfico do % remoção da ◆ cor e ■ turbidez do efluente variando o pH para a amostra OG0123	101
Figura 33 - Gráfico do % remoção da ◆ cor e ■ turbidez do efluente variando o pH para a amostra OG0125	101
Figura 34 – Gráfico do % Remoção da ◆ cor e ● turbidez do efluente ao longo do tempo para a amostra OG0123	103
Figura 35 – Gráfico do % Remoção da ◆ cor e ● turbidez do efluente ao longo do tempo para a amostra OG0125	103
Figura 36 – Fotografia do aparato utilizado para o estudo do tempo de decantação das amostras após adsorção, para t=2h	107
Figura 37 – Fluxograma preliminar do sistema proposto para o tratamento do efluente têxtil utilizando adsorção com OG, seguido de centrifugação	109
Figura 38 - Fluxograma preliminar do sistema proposto para o tratamento do efluente têxtil utilizando adsorção com OG, seguido de decantação	109
Figura A1 - Gráficos para os ajustes dos dados cinéticos das amostras OG0123 (A) e OG0125 (B) para o modelo de pseudo-n ordem	123
Figura A2 - Esquema de um aparato experimental para o processo de adsorção em batelada	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do efluente têxtil de várias etapas do processamento	24
Tabela 2 – Variações nas condições experimentais das amostras nos testes preliminares	43
Tabela 3 – Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^3 para a produção de óxido de grafeno pelo Método de Hummers Modificado.	48
Tabela 4 - Matriz de planejamento fatorial 2^3 para o processo de produção do OG pelo método de Hummers modificado	48
Tabela 5 – Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^2 para a produção de óxido de grafeno pelo Método de Hummers Modificado.	51
Tabela 6 - Matriz de planejamento fatorial 2^2 para o processo de produção do OG pelo método de Hummers modificado.	51
Tabela 7 – Resultados dos testes de adsorção com azul de metileno para as amostras de OG produzidas com KMnO_4 expressos em termos de percentual de remoção	65
Tabela 8 - Resultados dos testes de adsorção com AM expressos em termos de percentual de remoção para as amostras de OG produzidas com ferrato e percarbonato de sódio	66
Tabela 9 - Matriz completa do planejamento fatorial 2^3 apresentando os resultados para a produção do OG pelo método de Hummers modificado	68
Tabela 10 - Matriz completa do planejamento fatorial 2^2 apresentando os resultados para a produção do OG pelo método de Hummers modificado	71
Tabela 11 – Tabela dos efeitos das variáveis estudadas durante o planejamento experimental 2^2 para a produção de OG	72
Tabela 12 – Resultados do teste de adsorção com AM utilizando o OG produzido com dosagem reduzida de ácido e o OG produzido com H_2SO_4 P.A.	76
Tabela 13 - Dados referentes à análise de espectroscopia Raman.	82
Tabela 14 - Dados referentes aos ajustes não lineares dos dados aos modelos Langmuir e Temkin para as duas amostras de OG	90
Tabela 15 - Dados referentes aos ajustes não lineares dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem para as duas amostras de OG estudadas	96

Tabela 16 – Resultado das caracterizações dos efluentes bruto e tratado na ETE da lavanderia de acordo com a literatura	98
Tabela 17 – Parâmetros e percentuais de remoção antes e após o tratamento amostras de OG	105
Tabela 18 - Parâmetros e percentuais de remoção antes e após o tratamento via adsorção seguida de decantação.	108
Tabela A1 – Dados referentes ao ensaio de Ponto de Carga Zero	121
Tabela A2 – Dados relativos aos testes de pH.	121
Tabela A3 – Dados referentes ao estudo de Equilíbrio – modelo de Langmuir.	121
Tabela A4 – Dados referentes ao estudo de Equilíbrio – modelos de Frenundlich e Tamkin.	122
Tabela A5 - Dados referentes ao estudo de Equilíbrio – modelo de BET para líquidos.	122
Tabela A6 - Dados referentes ao estudo Cinético – modelo de pseudo-primeira ordem.	122
Tabela A7 - Dados referentes ao estudo Cinético – modelo de pseudo-segunda ordem.	123
Tabela A8 - Modelo pseudo-n ordem para amostra OG0123	123
Tabela A9 - Modelo pseudo-n ordem para amostra OG0125	123
Tabela B1 – Dados do teste de dosagem do adsorvente para a amostra OG0123	124
Tabela B2 – Dados do teste de dosagem do adsorvente para a amostra OG0125	124
Tabela B3 – Dados do teste de pH para a amostra OG0123	124
Tabela B4 – Dados do teste de pH para a amostra OG0125	125
Tabela B5 – Dados referentes aos ensaios cinéticos	125
Tabela B6 – Dados referentes aos testes com o efluente nas melhores condições obtidas	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AM	Azul de Metileno
BET	Brunauer Emmett e Taller
CA	Carbano Ativado
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CF	Coagulação-Floculação
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
ITEP	Instituto de Tecnologia de Pernambuco
MF	Microfiltração
OG	Óxido de Grafeno
OGR	Óxido de Grafeno Reduzido
PCZ	Ponto de Carga Zero
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
TAC	Termo de Ajustamento de Conduta
UF	Ultrafiltração
UV-vis	Ultra Violeta-visível
VM	Violeta de Metila

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	A INDÚSTRIA TÊXTIL	19
2.1.1	O uso de corantes na indústria têxtil	20
2.1.2	Cenário atual da indústria têxtil no Brasil e no estado de Pernambuco...	21
2.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	23
2.2.1	Tratamentos convencionais dos efluentes têxteis	25
2.2.2	Tratamento de efluentes têxteis por processos adsortivos	27
2.3	O GRAFENO E SEUS NANO MATERIAIS.....	30
2.3.1	Métodos de obtenção de nano materiais de grafeno	31
2.3.2	Principais métodos de caracterização para nano materiais de grafeno	34
2.3.3	Principais aplicações do grafeno e seus nano materiais	36
2.3.3.1	Utilização de nanomateriais de grafeno como adsorventes para o tratamento de efluentes industriais.....	37
2.4	USO DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL NA PRODUÇÃO DE NOVOS MATERIAIS.....	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	PRODUÇÃO DOS NANO-MATERIAIS DE GRAFENO UTILIZANDO MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO.....	42
3.1.1	Testes preliminares para a produção do óxido de grafeno	42
3.1.1.1	Produção das amostras de óxidos de Grafeno.....	43
3.1.1.2	Testes de adsorção preliminares com o corante azul de metileno.....	46
3.1.2	Aplicação de técnicas de planejamento experimental fatorial na produção do óxido de grafeno	47
3.1.2.1	Aplicação do planejamento experimental fatorial 2^3 na produção do óxido de grafeno.....	47
3.1.2.2	Aplicação do planejamento experimental fatorial 2^2 na produção do óxido de grafeno.....	50

3.1.3	Produção do óxido e grafeno utilizando solução de ácido sulfúrico e água.....	52
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS.....	53
3.2.1	Determinação do ponto de carga zero dos materiais.....	53
3.2.2	Caracterização utilizando espectrofotometria UV-Visível.....	54
3.3	APLICAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIO AQUOSO.....	54
3.3.1	Estudo da adsorção do corante Azul de Metileno em meio aquoso utilizando óxido de grafeno.....	55
3.3.1.1	Influência da variação do pH na adsorção do corante Azul de Metileno.....	56
3.3.1.2	Estudo de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno utilizando óxido de grafeno como adsorvente.....	56
3.3.1.3	Estudo cinético da adsorção do corante azul de metileno utilizando óxido de grafeno como adsorvente.....	58
3.3.2	Análise da adsorção de contaminantes presentes em efluente têxtil real utilizando óxido de grafeno como adsorvente.....	59
3.3.2.1	Determinação da concentração ótima de óxido de grafeno para adsorção de contaminantes presentes no efluente textile.....	61
3.3.2.2	Efeito da variação do pH na adsorção de contaminantes presentes no efluente têxtil real.....	61
3.3.2.3	Análise da cinética de remoção dos contaminantes presentes no efluente têxtil real utilizando óxido de grafeno como adsorvente.....	62
3.3.2.4	Avaliação do tempo de decantação do adsorvente após o processo de adsorção.....	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	PRODUÇÃO DOS NANO-MATERIAIS DE GRAFENO UTILIZANDO MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO.....	64
4.1.1	Testes preliminares para a produção do óxido de grafeno.....	64
4.1.2	Aplicação de técnicas de planejamento experimental fatorial na produção do óxido de grafeno.....	68

4.1.2.1	Aplicação do planejamento experimental fatorial 2^3 na produção do óxido de grafeno.....	68
4.1.2.2	Aplicação do planejamento experimental fatorial 2^2 na produção do óxido de grafeno.....	70
4.1.3	Produção do óxido e grafeno utilizando solução de ácido sulfúrico e água.....	75
4.2	ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS.....	77
4.2.1	Determinação do ponto de carga zero dos materiais.....	77
4.2.2	Caracterização utilizando espectrofotometria UV-Visível.....	78
4.2.3	Caracterização utilizando espectroscopia Raman.....	80
4.2.4	Caracterização utilizando Difração de Raios X.....	82
4.3	APLICAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIO AQUOSO.....	84
4.3.1	Estudo da adsorção do corante Azul de Metileno em meio aquoso utilizando óxido de grafeno.....	84
4.3.1.1	Avaliação da variação do pH na adsorção do corante Azul de Metileno.....	84
4.3.1.2	Estudo de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno utilizando óxido de grafeno como adsorvente.....	86
4.3.1.3	Estudo cinético da adsorção do corante azul de metileno utilizando óxido de grafeno como adsorvente.....	93
4.3.2	Análise da adsorção de contaminantes presentes em efluente têxtil real utilizando óxido de grafeno como adsorvente.....	98
4.3.2.1	Determinação da concentração ótima de óxido de grafeno para adsorção de contaminantes presentes no efluente têxtil.....	99
4.3.2.2	Estudo do efeito da variação do pH na adsorção de contaminantes presentes no efluente têxtil real.....	101
4.3.2.3	Estudo cinético da remoção de contaminantes presentes no efluente têxtil real utilizando óxido de grafeno como adsorvente.....	103

4.3.2.4	Análise do tempo de decantação do adsorvente após o processo de adsorção.....	107
5	CONCLUSÕES	112
	REFERÊNCIAS	114
	APÊNDICE A - Dados para os testes de adsorção com Azul de Metileno	121
	APÊNDICE B - Dados para os testes de adsorção com o efluente real	124
	ANEXO A - Dedução das fórmulas para cinética e equilíbrio de adsorção com base na “Cinética de adsorção de Langmuir”	126

1 INTRODUÇÃO

A poluição dos aquíferos subterrâneos e de águas superficiais tem se tornado um dos mais graves problemas ambientais. As indústrias de fabricação e processamento têxteis consomem elevados volumes de água, gerando uma quantidade alarmante de efluentes ricos em corantes. Devido ao seu elevado volume de descarga e composição complexa e recalcitrante, o efluente têxtil foi classificado como o mais poluente dentre todos os outros efluentes industriais (BANERJEE *et al.*, 2015). Em meio a todos os vários contaminantes químicos orgânicos e inorgânicos, os pigmentos coloridos são considerados os poluentes de maior preocupação devido à sua visibilidade a olho nu, bem como a sua natureza tóxica (ABER, SHEYDAEI, 2012).

Vários destes corantes vêm sendo tidos como responsáveis pela destruição direta da vida em corpos aquáticos naturais quando descarregados em efluentes, além do fato de alguns corantes também apresentarem propriedades cancerígenas e mutagênicas (BANERJEE *et al.*, 2015). Estes poluentes são difíceis de degradar devido à sua complexa estrutura aromática e origem sintética, uma vez que a indústria requer justamente isso, sua estabilidade. Embora o número exato de corantes produzidos no mundo não seja conhecido, estimou-se, no início desta década, que já havia mais de 100 mil corantes comercialmente disponíveis (MAHMOODI *et al.*, 2011).

Nos últimos anos, em comparação com seus precursores convencionais como coagulação, floculação, biodegradação, filtração de membrana e osmose reversa, etc., o processo de adsorção tem sido bastante utilizado, sendo considerado um dos procedimentos mais eficientes, fáceis de operar e econômicos quando implementados para tratamento de efluentes industriais contendo diferentes tipos de corantes. Entre todos os outros adsorventes disponíveis, como argilas e conchas de moluscos, os materiais à base de carbono ganharam muito significado devido aos procedimentos de preparação que são relativamente econômicos e não perigosos, por possuírem estruturas bem definidas e uniformes, além de apresentarem alta estabilidade mecânica. (BANERJEE *et al.*, 2015).

Dentre os materiais carbonáceos utilizados como adsorventes, há inúmeros biosorventes de baixo custo, como a casca de castanha, serragem de bambu, pó de folha de manga e adsorventes como o carvão ativado, sendo este último o mais comumente utilizado. No entanto,

tais adsorventes podem apresentar baixa reciclabilidade, além da inevitável adsorção de água (LI *et al.*, 2014).

O grafeno, um novo material bidimensional derivado do grafite e de espessura atômica, apresenta dentre suas inúmeras propriedades, área superficial específica teórica elevada ($\sim 2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) devido à sua estrutura em camadas, podendo assim ser considerado um material promissor na adsorção de contaminantes (YANG *et al.*, 2012); além deste também apresentar elevado grau de reciclabilidade. O óxido de grafeno (OG), por outro lado, apresenta-se como uma forma oxidada do grafeno, contendo uma variedade de grupos hidroxil, epoxi e carboxil em sua superfície. Sua natureza hidrofílica, juntamente com densidade de carga negativa elevada (resultante de seus grupos funcionais portadores de oxigênio), fazem como que o OG seja um material altamente adequado para adsorção de contaminantes em meio aquoso (BANERJEE *et al.*, 2015).

O objetivo geral proposto neste trabalho é estudar a viabilidade da produção de nano materiais de grafeno (mais especificamente do óxido de grafeno), sob diferentes condições de processamento, visando sua utilização na remoção de contaminantes em meio aquoso. Para a produção dos óxidos de grafeno, utilizando o Método de Hummers modificado, realizou-se um estudo dos efeitos das variáveis: tempo de reação, volume de ácido sulfúrico e tempo de ultrassom, na qualidade do óxido de grafeno obtido, por meio de planejamentos experimentais fatoriais. A variável resposta neste caso teve como base os percentuais de remoção do corante Azul de Metileno (AM), obtidos após a realização de ensaios de adsorção com o material. Também foram feitos testes de caracterização para cada material obtido sob as diferentes condições propostas.

Após a etapa de produção do óxido, foi feito o estudo da aplicação do material desenvolvido para a remoção do corante AM em meio aquoso. Para tanto, foram feitas análises do processo adsortivo por meio da realização de estudos de pH, do equilíbrio, e modelagens matemáticas da cinética de adsorção. Por fim, os materiais produzidos foram aplicados como adsorventes na remoção de contaminantes presentes em uma amostra de efluente têxtil real, onde foram realizados estudo da dosagem de OG utilizado, bem como influência do pH e a cinética do processo adsortivo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

A palavra têxtil significa tecer, a qual foi advinda a partir da palavra latina 'texere'. A indústria têxtil e de vestimenta é uma das maiores e mais antigas indústrias presentes mundialmente, devido à necessidade humana de vestuário e usos utilitários variados como, por exemplo, na decoração, área hospitalar, militar, dentre outros. Esta indústria tem, portanto, um significado importante nas dimensões social, cultural, econômica e política (FUJITA, JORENTE, 2015).

As atividades da indústria têxtil contemplam quatro segmentos de atuação que são a fiação, tecelagem, malharia e acabamento. As matérias-primas para têxteis podem ser fibras sintéticas ou naturais, sendo estas últimas de fontes minerais, animais ou vegetais. As fontes de fibras vegetais produzem uma grande quantidade de fibras, maior que as obtidas de fontes animais e minerais (GHALY *et al.*, 2014; VIANA, ROCHA, DE MELO NUNES, 2008).

Quanto à sua classificação, a indústria têxtil pode ser classificada em três categorias principais, com base nos tipos de fibras têxteis que utilizam, sendo elas: fibras de celulose (algodão, seda vegetal, linho, rami e cânhamo), fibras de proteína (lã, caxemira e seda) e fibras sintéticas (poliéster, nylon, spandex, acetato, acrílico e polipropileno) (GHALY *et al.*, 2014).

Já o processo de produção pode ser amplamente dividido em duas categorias: o processo de fiação (processo seco) e o processo úmido, que envolve o uso de corantes. A produção de têxteis de algodão envolve a separação das fibras de algodão, que posteriormente são transformadas em fios e estes fios são tecidos em panos. Os tecidos então são submetidos a vários processos úmidos e este processo utiliza grande quantidade de água (GHALY *et al.*, 2014).

A seguir serão apresentadas, de forma mais detalhada, algumas considerações a respeito do uso de corantes na indústria têxtil e como se encontra o cenário atual da indústria no Brasil e mais particularmente no estado de Pernambuco.

2.1.1 O uso de corantes na indústria têxtil

Nas indústrias têxteis, após a formação do tecido propriamente dito, este segue para a etapa de beneficiamento, onde são retiradas todas as impurezas (ceras, graxas, gomas e coloração natural) preexistentes ou adquiridas durante a fiação; ou vão para o tecimento, onde é realizado o tingimento ou estampagem do tecido. O tingimento é uma das etapas mais importantes no processo úmido, que envolve a mudança da cor do têxtil usando corantes (VIANA, ROCHA, DE MELO NUNES, 2008).

Durante o tingimento são utilizados corantes, que são compostos químicos orgânicos que conseguem absorver a luz visível seletivamente. Devido à essa propriedade, os corantes aparecem coloridos, e isso se dá devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. A cor destes compostos pode ainda ser intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos, como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (MÓDENES *et al.*, 2011).

Os tipos de corantes e produtos químicos utilizados durante essa etapa diferem conforme os tecidos fabricados. Os corantes reativos são os corantes de fibras de celulose mais comuns. Por exemplo, o algodão, uma das fibras mais utilizadas, é tingido principalmente com corantes reativos. O algodão também pode ser tingido com corantes diretos, corantes índigo e corantes de naftol (GHALY *et al.*, 2014; SOUZA e ROSADO, 2009).

De forma resumida, os corantes reativos, corantes diretos, corantes de naftol e corantes índigo são alguns dos corantes utilizados para colorir fibras de celulose. As fibras de proteínas são tingidas com corantes ácidos - corantes azo, de triarilmetano e de antraquinona - e corantes de lanaína. Outros corantes, como corantes dispersos, corantes básicos e corantes diretos, são usados para colorir fibras sintéticas. Em relação aos números, o uso mundial de corantes reativos aumentou de 60.000 toneladas em 1988 para 178.000 toneladas em 2004 (GHALY *et al.*, 2014). O mercado mundial de corantes diretos para exportação e importação atingiu 181.998 toneladas em 2011. De acordo com Ghaly *et al.* (2014), a produção mundial anual de corante índigo foi de 80.000 toneladas, enquanto que o mercado global de importação e exportação de corantes de naftol foi de cerca de 112 000 toneladas por ano.

De um modo geral, a indústria têxtil oferece inúmeros empregos, dentre eles vários que não requerem muitas habilidades especiais, o que por sua vez, acaba desempenhando um papel importante na geração de emprego em países em desenvolvimento, como é o caso do Brasil (GHALY *et al.*, 2014).

A seguir será brevemente explanado um pouco a respeito do cenário atual da Indústria têxtil no país e também mais precisamente no estado de Pernambuco.

2.1.2 Cenário atual da indústria têxtil no Brasil e no estado de Pernambuco

A trajetória da indústria têxtil no Brasil, bem como nos demais países da Europa, América do Norte e Ásia, tem uma história de aproximadamente 200 anos, contando com inúmeros casos de sucesso e insucesso em diferentes épocas, de acordo com suas respectivas crises. O setor têxtil tem grande importância na economia brasileira, devido ao fato deste ser um forte gerador de empregos, com grande volume de produção e crescente número de exportações nas últimas décadas (FUJITA, JORENTE, 2015).

No ano de 2015, apesar da China aparecer como líder em produção e exportação de produtos têxteis, o Brasil se destacou como o 5º maior produtor de têxtil do mundo - perdendo apenas para China, Índia, Estados Unidos e Paquistão. Esta posição ocupada pelo país deveu-se principalmente à sua auto-suficiência na produção de algodão (FUJITA, JORENTE, 2015). Mesmo com o país tendo enfrentado um período de recessão econômica entre 2016 e 2017, projeções recentes da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) estimam que a produção de vestuário no Brasil deva aumentar 2,5%, para 6,05 bilhões de peças; e a têxtil poderá avançar 4%, a 1,84 milhões de toneladas no ano de 2018 (MELO, 2017).

No Brasil, o estado de São Paulo é atualmente o maior produtor de têxteis em todos os segmentos da cadeia, da fiação às confecções (VIANA, ROCHA, DE MELO NUNES, 2008). Na Região Nordeste, o principal produtor é o estado de Pernambuco, que ocupa o segundo lugar no país. No Pólo Têxtil de Pernambuco, 77% da sua produção vem de cidades do agreste pernambucano, sendo: 38,1% vindo da cidade de Santa Cruz do Capibaribe (líder em produção no estado); 24,1% de Caruaru e 14,8% da cidade de Toritama (PIMENTEL, 2017). Todavia, o beneficiamento do jeans encontra-se mais concentrado na cidade de Toritama, onde cerca de 80

indústrias e tinturarias geram mais de 1.500 postos de trabalho, além de possibilitarem o desenvolvimento do comércio e turismo local (COSTA, 2008).

No geral, o estado de Pernambuco se encontra em constante expansão econômica, onde diversos setores são responsáveis por este crescimento. Dentre eles, o setor têxtil é o que mais se destaca, já que este conta com mais de 20 mil empresas que geram ao todo mais de 150 mil empregos. Como reflexo deste setor, as lavanderias têxteis empregam 1,7 milhão de pessoas em todo o país (LIMA *et al.*, 2016).

No pólo de confecções pernambucano, as indústrias beneficiam os materiais têxteis, alterando dentre outras coisas, a cor e a maciez dos tecidos. No geral, as indústrias realizam atividades como alvejamento, tingimento, amaciamento, secagem, centrifugação, desengomagem e acabamento (DA SILVA, DOS SANTOS, 2007). Tais processos demandam uma grande quantidade de água, e conseqüentemente, favorecem a geração de enormes volumes de efluentes.

Por conta dos graves problemas ambientais que podem ser causados, as lavanderias têm sido alvo de discussão no governo do estado de Pernambuco, que realiza fiscalizações, com a finalidade de implementar medidas corretivas sobre as lavanderias. As medidas vão desde a distribuição de um Selo Verde, até o veto da instalação de novas lavanderias nas cidades do pólo têxtil, caso as lavanderias já instaladas ainda não estejam devidamente regulamentadas (LIMA *et al.*, 2016).

Na cidade de Toritama, por exemplo, diferentes volumes de água advindos de três fontes abasteciam as lavanderias da cidade. Essas três fontes são: o rio Capibaribe, poços (fontes subterrâneas) e veículos transportadores de água (COSTA, 2008). Hoje, com o agravamento do período de estiagem, a dependência dos caminhões pipa aumentou.

No geral, estima-se que as empresas utilizem cerca de 117 L de água por kg de tecido processado, onde o consumo de água por peça beneficiada varia de 60 a 100 L. Estima-se ainda que aproximadamente 1 milhão de peças passem pelos processos de lavanderia, consumindo em média 80 milhões de litros de água, o que pode gerar até 1 milhão de m³ de efluentes por dia. Em alguns casos, esses efluentes chegam a ser despejados no rio Capibaribe, sem passar por qualquer tipo de tratamento (DA SILVA, DOS SANTOS, 2007).

Em Toritama, no ano de 2005, 20 lavanderias foram interditadas até que cumprissem um Termo de Ajustamento de Conduta (TAC). Alguns anos depois, na cidade de Caruaru, após

denúncias da população, as lavanderias também foram convidadas a assinarem o TAC, com o objetivo que estas cumprissem com ajustamento das condutas ambientais. Neste caso, vários pontos foram considerados, como a localização das lavanderias em bairros residenciais; a queima de lenha favorecendo a poluição atmosférica; e principalmente a dificuldade de monitoramento dos efluentes gerados (LIMA *et al.*, 2016).

Frente a esse contexto e também devido ao constante problema de escassez de água na região do Agreste pernambucano, processos físicos e químicos vêm sendo utilizados no tratamento dos efluentes têxteis, de modo que seja possível a sua reutilização. No geral, recuperam-se em torno de 50% da água para os processos de beneficiamento. O restante da água que não é recuperada, na forma de efluente, é então tratada e devolvida ao rio Capibaribe, ou lançada na rede coletora. Ressalta-se que durante o beneficiamento do jeans, efluentes de elevada carga poluidora e características variadas são gerados (COSTA, 2008).

Além de estarem presentes diversos compostos orgânicos, estão também presentes neste tipo de efluente gomas, pectina, sabões e detergentes, corantes, NaOH, carbonatos, sulfetos e cloretos. Tais efluentes possuem como principais características a cor intensa, sendo tóxicos a vida aquática, reduzindo a quantidade de oxigênio dissolvido nos corpos aquáticos receptores (ABER, SHEYDAEI, 2012; COSTA, 2008).

Questões relacionadas ao tratamento de efluentes na indústria têxtil especificamente, focando nas principais formas de tratamento atualmente utilizadas pelas indústrias, além das que mais vem sendo estudadas, serão apresentadas com mais detalhes e discutidas no item 2.2, a seguir.

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Como visto, a descarga de efluentes têxteis em corpos aquáticos tem se tornado um grave problema sócio-econômico-ambiental. As principais fontes de efluentes gerados pelas indústrias têxteis são originárias das etapas de lavagem, branqueamento de fibras naturais e das etapas de tingimento e acabamento. Os efluentes de tingimento contêm grandes quantidades de vários produtos químicos orgânicos e inorgânicos tais como corantes, agentes de colagem e de

tingimento, que na maioria das vezes são compostos estáveis e de difícil degradação (ABER, SHEYDAEI, 2012).

Isso ocorre pois, durante os processos de tingimento, nem todos os corantes que são aplicados sobre os tecidos são fixados, tendo sempre uma porção destes que permanece inalterada nos tecidos e é lavada. Tais corantes não fixados são encontrados em concentrações elevadas nos efluentes têxteis. A quantidade de água consumida e liberada também varia de acordo com o tipo de tecido produzido. Logo, os processos realizados nas indústrias têxteis produzem grandes quantidades de resíduos sólidos e efluentes. Na Tabela 1 são apresentadas características dos efluentes de várias operações referentes ao processamento têxtil (GHALY *et al.*, 2014).

Tabela 1 - Características do efluente têxtil de várias etapas do processamento.

Fonte de geração do efluente	Parâmetro		
	pH	DQO (mg O ₂ . L ⁻¹)	DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)
Efluente do processamento			
Dimensionamento	5,8 a 6,5	10000 a 15000	1700 a 5200
Lavagem	10,0 a 13,0	1200 a 3300	260 a 400
Branqueamento	8,5 a 9,6	150 a 500	50 a 100
Mercerização	8,0 a 10,0	100 a 200	20 a 50
Tingimento	7,0 a 10,0	1000 a 3000	400 a 1200
Efluente de lavagem			
Após o branqueamento	8,0 a 9,0	50 a 100	10 a 20
Após o enxaguamento ácido	6,5 a 7,6	120 a 250	25 a 50
Após o tingimento (lavagem quente)	7,5 a 8,5	300 a 500	100 a 200
Após o tingimento (lavagem ácido e sabão)	7,5 a 8,64	50 a 100	25 a 50
Após o tingimento (lavagem final)	7,0 a 7,8	25 a 50	
Lavagem de impressão	8,0 a 9,0	250 a 450	115 a 150
Lavagem de impressão rotativa	7,0 a 8,0	100 a 150	25 a 50

Adaptado de Ghaly *et al.*(2014).

Estima-se que, de um modo geral, entre 0,08 e 0,15 m³ de água sejam usados para produzir 1 kg de tecidos. Além disso, cerca de 1000 a 3000 m³ de água são liberados após o processamento de 12 a 20 toneladas de têxteis por dia. Esses efluentes são ricos em corantes e produtos químicos, alguns dos quais não são biodegradáveis e cancerígenos, representando

grande ameaça à saúde e ao meio ambiente, se não forem devidamente tratados (GHALY *et al.*, 2014).

A escolha da tecnologia mais apropriada para o tratamento de um efluente industrial depende da análise minuciosa do tipo e características dos contaminantes presentes, já que a maioria dos processos de tratamento é aplicável para classes específicas de contaminantes. Vários processos de tratamento primário, secundário e terciário têm sido usados para tratar esses efluentes. No entanto, tais tratamentos não tem sido, na maioria das vezes, eficazes na remoção de todos os corantes e produtos químicos utilizados. Assim, além das tecnologias referentes aos tratamentos convencionais, diferentes tecnologias como processos oxidativos avançados e processos adsortivos têm sido também empregadas no tratamento de efluentes da indústria têxtil (ABER, SHEYDAEI, 2012; GHALY *et al.*, 2014).

A seguir, serão apresentadas as principais técnicas que vem sendo utilizadas para o tratamento de efluentes têxteis, utilizando métodos convencionais de tratamento de efluentes, bem como também uma alternativa a esses métodos, por meio do uso de processos adsortivos.

2.2.1 Tratamentos convencionais dos efluentes têxteis

Como citado, os métodos de tratamento atuais para efluentes têxteis incluem métodos físicos, químicos e biológicos. Vários processos de tratamento primário, secundário e terciário têm sido usados para tratar esses efluentes. Estes incluem: floculação, coagulação, sedimentação simples, lagoas de aeração, lodo ativado, filtração, osmose reversa e eletrodialise (ABER, SHEYDAEI, 2012; SHI, *et al.*, 2014).

No tratamento primário, inicia-se pela remoção de sólidos em suspensão e materiais grosseiros, tais como fios, peles, pedaços de tecidos, fibras e trapos, usando grades e/ou telas. Em seguida, o efluente passa pela sedimentação para a remoção das partículas suspensas menos grosseiras. A neutralização é feita, em seguida, para reduzir a acidez dos efluentes. O pH entre 5 e 9 é considerado ideal para o processo de tratamento (MIERZWA, HESPANHOL, 2005).

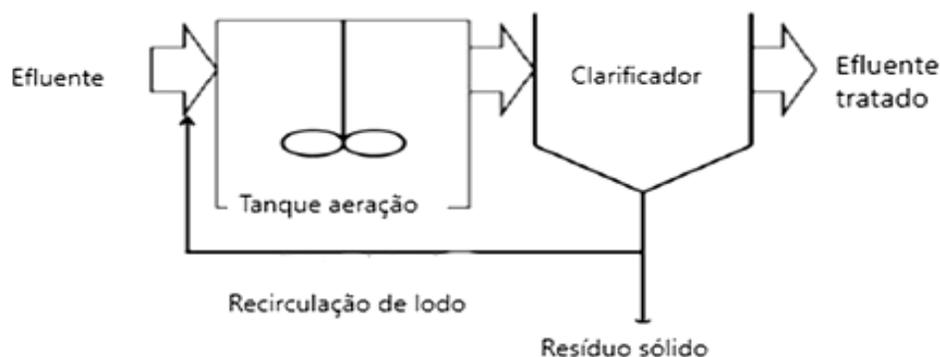
Em seguida, o efluente vai para o estágio de coagulação, com agitação intensa para dispersar o coagulante, e floculação, com mistura lenta do efluente, visando a aglomeração de

partículas pequenas em partículas maiores que possam ser decantadas e removidas como lodo. Algumas das desvantagens do sistema de coagulação/floculação incluem o risco da criação de zonas mortas, curtos-circuitos (caminhos preferenciais percorridos pelas moléculas do fluido) além também da formação de flocos no sistema ser de difícil controle (CESTARI, *et al.*, 2012; GHALY *et al.*, 2014; MIERZWA, HESPANHOL, 2005).

O processo de tratamento secundário é realizado principalmente para eliminar a poluição dissolvida, com redução da cor, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), hidrocarbonetos e óleo nos efluentes. A cor é um parâmetro considerado como primeiro indicativo da contaminação visível no efluente. Embora a sua remoção seja prioritária, raramente ocorre a completa remoção dos corantes, resultando conseqüentemente no descarte dessas substâncias em corpos aquáticos. Durante os processos de tratamento, o ideal é observar se o efluente está de fato sendo descolorido, visando a redução do impacto sobre os ecossistemas onde este será descartado (SOUZA e ROSADO, 2009).

O tratamento secundário geralmente é feito biologicamente usando microorganismos sob condições aeróbicas ou anaeróbicas. As bactérias aeróbicas utilizam a matéria orgânica como fonte de energia e nutrientes. Eles oxidam a matéria orgânica dissolvida em CO₂ e água e degradam a matéria orgânica nitrogenada em amônia, quando em condições anóxicas. As lagoas aeradas, filtros biológicos e os sistemas de lodo ativado (Figura 1) estão entre os processos aeróbicos mais utilizados no tratamento secundário. O tratamento anaeróbico vem sendo mais utilizados nos últimos anos, e tem sido usado para estabilizar o lodo aeróbio produzido (GHALY *et al.*, 2014).

Figura 1 – Fluxograma de um sistema de tratamento por lodo ativado no processo de tratamento secundário de efluentes



Adaptado de: Ghaly *et al.* (2014)

Uma eficiência de remoção de DBO de 95% pode ser obtida nesta etapa, entretanto, todo o processo acaba sendo bastante demorado. Os lodos formados, como resultado dos processos de tratamento primário e secundário também representam um grave problema em relação ao gerenciamento e descarte de resíduos sólidos.

Em relação ao tratamento terciário, existem várias tecnologias utilizadas, incluindo eletrodialise e osmose reversa. A precipitação eletrolítica de efluentes têxteis é o processo de passagem de corrente elétrica através do efluente usando eletrodos. Como resultado de reações eletroquímicas, os íons metálicos dissolvidos se combinam com partículas finamente dispersas na solução, formando íons metálicos mais pesados que precipitam e podem ser removidos posteriormente. Uma das desvantagens é a necessidade de um elevado tempo de contato entre o cátodo e o efluente. Já a osmose reversa faz uso de membranas com a capacidade de remover o conteúdo total de sólidos dissolvidos juntamente com íons dos efluentes. Altas concentrações de sais nos efluentes podem ser tratadas com membrana de osmose reversa (GHALY *et al.*, 2014).

2.2.2 Tratamento de efluentes têxteis por processos adsortivos

Como mencionado, vários métodos de remoção de corantes em efluentes têxteis vêm sendo estudados. Entretanto, tais processos variam de acordo com sua eficácia, custos e impactos ambientais. Entre esses processos, o processo de adsorção é mais competitivo do que outros métodos, devido à sua maior facilidade de operação e variedade de aplicações, bem como menor custo de um modo geral (SHI *et al.*, 2014).

O processo de adsorção ocorre quando a molécula, geralmente a do contaminante que se quer remover da fase aquosa, atinge a superfície do material adsorvente e lá permanece, seja pela ação de forças químicas e/ou físicas (MIERZWA; HESPANHOL, 2005). Vários adsorventes, como fibras vegetais, cascas de frutas, pó de folha de abacaxi, argilas montmorilonitas, carvão ativado, nanotubos de carbono, grafeno e óxido de grafeno, vêm sendo estudados no que diz respeito à sua aplicação como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso (LI *et al.*, 2013).

Dentre inúmeros tipos de adsorventes, vários estudos relatam adsorção de corantes e efluentes têxteis em carvão ativado, sendo este um dos adsorventes mais utilizados e amplamente estudados para tal fim (DAMJANOVIC *et al.*, 2010; HAMEED; RAHMAN, 2008). Isso ocorre, principalmente, devido ao fato do carvão ativado apresentar elevada área superficial específica, natureza microporosa, baixa densidade, estabilidade química, além de elevada capacidade de adsorção, adequação para a produção em larga escala, variedade de formas estruturais e a capacidade de modificação das estruturas dos poros (LI *et al.*, 2013).

Entretanto, a utilização de carvões ativados comerciais eficazes, que empregam como base materiais de partida como madeira ou carvão mineral, pode se tornar injustificada para algumas aplicações na área de controle de poluição, por apresentar um custo mais elevado (HAMEED; RAHMAN, 2008).

Os adsorventes feitos a partir de biomassa, por sua vez, têm atraído bastante atenção não só por conta de suas excelentes propriedades, mas também pela sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e renovabilidade. Entretanto, uma das desvantagens dos bioadsorventes convencionais está na dificuldade de separação e de recuperação. Além disso, suas capacidades de adsorção relativamente baixas em relação aos corantes azo limitam a aplicação prática do bioadsorvente no tratamento de efluentes têxteis (SHI *et al.*, 2014).

Da Silveira Neta *et al.* (2012) realizaram um estudo utilizando resíduos de *Mabea fistulifera Mart* como biosorvente para a remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 em soluções aquosas e em amostras de efluentes reais fortificados com os corantes. Apesar de no trabalho ter-se obtido 85 % de remoção do Reactive Blue e 94 % de remoção do Direct Red no efluente fortificado, o tempo de equilíbrio da adsorção foi de longas 5 horas para o Direct Red e 2 horas para o Reactive Blue, onde se obteve capacidade máxima de adsorção para cada um dos corantes de apenas 4,92 mg.g⁻¹ e 11,13 mg.g⁻¹, respectivamente.

Em outro trabalho, onde se avaliou o potencial da biomassa seca da macrófita aquática *Egeria densa* como adsorvente na remoção do corante reativo azul 5G, presente em efluentes de indústrias têxteis, os resultados obtidos apresentaram uma capacidade máxima de biossorção de 29,12 mg.g⁻¹. Nos testes cinéticos obteve-se uma remoção do corante reativo com tempo de equilíbrio em torno de 2 horas e porcentagem de remoção de aproximadamente 95 % (MÓDENES *et al.*, 2011). Já Leal *et al.* (2010) analisaram o uso do mesocarpo de coco verde

como adsorvente para remover o corante Remazol Black B. Os resultados dos ensaios de equilíbrio e cinética de adsorção indicaram que o equilíbrio foi alcançado em 60 minutos de contato; o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais, alcançando uma capacidade máxima de adsorção de apenas 2,93 mg.g⁻¹.

Por outro lado, tem-se que os nanomateriais de grafeno. Eles são materiais carbonáceos emergentes, onde suas estruturas características e propriedades eletrônicas fazem com que interajam fortemente com moléculas orgânicas, através de ligações de hidrogênio, empilhamento π - π , forças eletrostáticas, forças de Van der Waals e interações hidrofóbicas. Suas estruturas nanométricas também lhes conferem algumas vantagens, como taxas de equilíbrio rápido, alta capacidade de adsorção e eficácia em uma ampla faixa de pH (LI *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2011).

De um modo geral, dentre todas as tecnologias disponíveis, a sorção de compostos orgânicos tem atraído grande atenção devido a sua simplicidade e alto nível de eficácia. Historicamente, os materiais à base de carbono têm sido amplamente explorados para purificação de água. Indo pela premissa da área superficial, entretanto, o grafeno, que teoricamente apresenta quase duas vezes a área de superfície de carbono ativado, quando bem desenvolvido, pode fornecer uma alternativa muito melhor para o tratamento de águas e efluentes (UPADHYAY; SOIN; ROY, 2014).

Segundo estudos realizados por Gao *et al.* (2012), o óxido de grafeno (OG) é um adsorvente em potencial, eficaz na remoção de antibióticos de tetraciclina (composto orgânico com cadeias aromáticas e grupamentos hidroxilas) em solução aquosa. Em seu trabalho, foi constatado que a tetraciclina se deposita na superfície do óxido via interação π - π e ligação catiônica- π , e a capacidade máxima de adsorção teórica obtida, calculada pelo modelo de Langmuir, foi de 313 mg.g⁻¹.

Yang *et al.* (2011) estudaram o uso do OG para remoção do corante azul de metileno (AM) em meio aquoso. Embora o AM não seja considerado um corante muito tóxico, o mesmo pode causar efeitos nocivos como vômitos, aumento da frequência cardíaca, diarreia, icterícia e necrose tecidual em seres humanos. Em seu trabalho, eles observaram uma enorme capacidade máxima de adsorção de 714 mg.g⁻¹. Além disso, para concentrações iniciais de AM inferiores a

250 mg.L⁻¹, a eficiência de remoção foi superior a 99% e a solução pôde ser quase completamente descolorida.

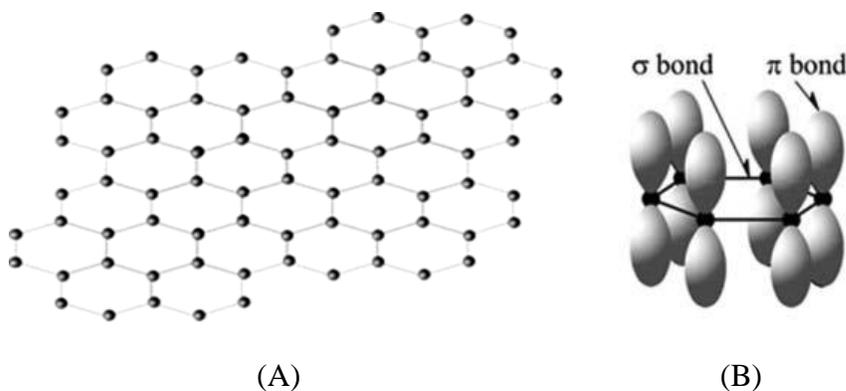
Nos tópicos a seguir, serão apresentados maiores detalhes a respeito dos principais métodos de produção, bem como das principais aplicações do grafeno, focando na sua utilização como adsorvente no tratamento de efluentes industriais.

2.3 O GRAFENO E SEUS NANO MATERIAIS

O grafeno pode ser definido como uma rede em 2 dimensões de átomos de carbono ligados entre si por ligações tipo sp^2 hibridizadas (Figura 2), apresentando propriedades eletrônicas, químicas e mecânicas únicas (LI *et al.*, 2008; WORSLEY *et al.*, 2010). Tal material surgiu nos últimos anos como uma classe de materiais nova e importante.

Estruturalmente, o grafeno é constituído unicamente por átomos de carbono, apresentando-se na forma de vértices hexagonais, análogos a estrutura de favos de mel, onde cada átomo de carbono forma três ligações com os seus primeiros vizinhos, conforme pode ser visto na Figura 2 (JAURIS *et al.*, 2015; JUNGES; JAURIS; ROSSATO, 2015; SHI, *et al.*, 2014).

Figura 2 – (A) Estrutura em rede dos átomos de carbono; (B) ligações σ no plano e os orbitais π na folha de grafeno



Fonte: Choi *et al.* (2010)

De acordo com a Figura 2 (A), é possível observar a estrutura em rede do grafeno e na Figura 2 (B) as ligações σ no plano e os orbitais π perpendiculares ao plano. Enquanto as ligações σ fortes funcionam como a espinha dorsal rígida da estrutura hexagonal, as ligações π fora do plano controlam as interações com vários outros compostos (CHOI *et al.*, 2010).

Por ser um material novo e bastante promissor, várias técnicas e métodos vem sendo estudados para a obtenção do grafeno e seus nano materiais de forma viável em larga escala. Alguns desses métodos vem se destacando pela facilidade de obtenção e pela maior quantidade de material produzido, como será mostrado a seguir.

2.3.1 Métodos de obtenção de nano materiais de grafeno

Assim como ocorre com qualquer novo material destinado a aplicações em grande escala, o desenvolvimento de métodos que permitam a produção e processamento em massa de nano materiais de grafeno tornou-se prioridade. Como o grafite consiste basicamente em várias camadas empilhadas de inúmeras folhas de grafeno unidos por ligações Van der Waals fracas, tem-se que, a princípio, é possível produzir grafeno a partir de grafite de elevada pureza, se estas ligações puderem ser quebradas (CHOI *et al.*, 2010).

Entretanto, embora a abordagem pioneira proposta para a produção de grafeno, via clivagem micromecânica de grafite, conduza a cristais de elevada qualidade, esta técnica apresenta uma produtividade extremamente baixa, não sendo considerada adequada para produção em larga escala (CHOI *et al.*, 2010; PAREDES *et al.*, 2008).

Há também alguns estudos envolvendo a produção de materiais de grafeno pela via eletroquímica. Neste caso, procede-se com a oxidação eletroquímica do grafite. Tal método apresenta algumas vantagens para a síntese de óxido de grafeno, sendo a principal delas o fato desta evitar quase totalmente o uso de materiais perigosos. Além disso, com controle completo sobre o potencial do eletrodo, a espessura das folhas de óxido de grafeno pode ser facilmente controlada (SHAMAILA *et al.*, 2016).

Atualmente, a via que proporciona uma produção de grafeno em maiores quantidades depende da conversão do grafite em óxido de grafite por via química (CHOWDHURY;

BALASUBRAMANIAN, 2014). O óxido de grafite por sua vez, por ser um material em camadas fortemente oxigenado e altamente hidrofílico, pode ser esfoliado em meio aquoso, produzindo dispersões estáveis que consistem basicamente em folhas de óxido de grafeno (PAREDES *et al.*, 2008).

Desde a sua preparação ainda no século XIX, o óxido de grafite vem sendo produzido principalmente pelos métodos de Brodie, de Staudenmaier e posteriormente, pelo de Hummers (1958). Neste caso, todos os métodos citados envolvem a oxidação de grafite em presença de ácidos e oxidantes fortes, onde o nível da oxidação pode variar de acordo com o método, as condições da reação e o grafite utilizado (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014; PARK, RUOFF, 2009).

De fato, o primeiro relato sobre a síntese intercalada de compostos de óxido de grafite e grafite foi dado pelo cientista alemão Schafhacutl em 1840, que tentou pela primeira vez esfoliar o grafite a fim de purificar um grafite impuro. Em 1859, o óxido de grafite foi preparado pela primeira vez pelo químico britânico B.C Brodie. A reação realizada por Brodie envolveu a adição de clorato de potássio $KClO_3$ na pasta de grafite em ácido nítrico fumegante. Brodie percebeu que a massa total, comparada a do grafite inicial, aumentou ao fim da reação. O material resultante foi composto de carbono, hidrogênio e oxigênio (SHAMAILA *et al.*, 2016).

Como já mencionado, o óxido de grafite pode ser definido como uma estrutura composta de várias camadas de folhas de óxido de grafeno, que são fortemente hidrofílicas de tal modo que a intercalação de moléculas de água entre as camadas ocorre rapidamente. Assim sendo, o óxido de grafite pode ser completamente esfoliado visando a produção de suspensões coloidais aquosas de folhas de óxido de grafeno, via sonicação, ou por intensa agitação da mistura por um longo período de tempo (PARK; RUOFF, 2009).

Dentre os métodos químicos para a obtenção do OG, o mais difundido e aplicado é o Método de Hummers. Neste método, a oxidação do grafite é feita por tratamento rigoroso de uma massa igual de grafite em pó em uma solução de H_2SO_4 concentrada, contendo três massas iguais de $KMnO_4$ e meia massa igual de $NaNO_3$ (HUMMERS, 1957; HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Apesar da descoberta não tão recente do OG, seu comportamento ainda não é completamente entendido, sendo este considerado um composto não estequiométrico, já que é possível a

presença de grupos ceto, epóxido, peróxido, hidroxilas e carboxilas em sua estrutura (MACEDO, 2011).

Tal método apresenta algumas vantagens importantes em relação aos demais, primeiramente pelo fato da reação poder ser finalizada dentro de algumas horas, ao invés de dias. Além disso, utiliza-se o KMnO_4 ao invés do KClO_3 , evitando assim a liberação de ClO_2 explosivo. No geral, o Método de Hummers mostra-se mais vantajoso devido a sua elevada eficiência, e também por apresentar segurança satisfatória durante a reação (CHEN *et al.*, 2013; PARK; RUOFF, 2009).

Um estudo realizado por Chen *et al.* (2013) apresentou uma versão melhorada do método Hummers convencional sem utilizar NaNO_3 . Como resultado, observou-se a produção do óxido de grafeno bastante semelhante ao preparado pelo método Hummers tradicional. Tal modificação não diminuiu o rendimento do produto, além de ter eliminando a produção dos gases tóxicos NO_2 e N_2O_4 .

Vários outros estudos empregam versões modificadas do Método de Hummers, fazendo pequenas alterações, na maioria das vezes, em relação à quantidade dos reagentes, ao tempo de reação, bem como aos tipos de oxidantes e de grafites utilizados (CHEN *et al.*, 2009, 2013; SHAMAILA *et al.*, 2016). Além também de modificações feitas relativas ao volume de ácido requerido, ao número de etapas e as condições em que a reação se processa, conseguindo-se realizar os processos de lavagem e purificação da suspensão de OG de forma muito mais rápida frente aos que vem sendo normalmente utilizados (LI *et al.*, 2012; SHAHRIARY; ATHAWALE, 2014).

Em um estudo realizado recentemente por Yu, Wang e Chen (2016), foi relatada uma alternativa verde para o Método de Hummers modificado, utilizando apenas água, ferrato de potássio e peróxido de hidrogênio como reagentes, para produzir OG com rendimento de cerca de 65% e sem subprodutos tóxicos. Esta estratégia livre de H_2SO_4 tornou possível processar o grafite em OG de forma mais segura, com baixo custo, além de ser mais eficiente em termos energéticos e ecológicos.

Após a síntese do óxido de grafite, outra importante etapa na obtenção do óxido de grafeno é a lavagem do material. A lavagem do óxido de grafite pode ser realizada por meio de filtração, centrifugação ou diálise. Para se obter grandes quantidades de OG, a etapa de lavagem é

geralmente realizada com o uso de papel de filtro e funil por filtração a vácuo. O ponto-chave da etapa de lavagem é o que pode oferecer uma grande quantidade de OG, pela remoção completa de íons ácidos e metálicos via tratamento inicial com solução de HCl (SHAMAILA *et al.*, 2016).

No geral, o óxido de grafeno propriamente dito costuma ser preparado por meio da esfoliação do óxido de grafite em água destilada com ondas ultra-sônicas. Após a produção do óxido pela rota química, dá-se então prosseguimento à implementação de técnicas visando converter o óxido de grafeno a óxido de grafeno reduzido (OGR), por meio de redução química. Atualmente, a redução do óxido de grafeno por métodos químicos envolve a utilização de substâncias redutoras como a hidrazina, dimetilhidrazina, hidroquinona e NaBH_4 . Há também os métodos térmicos e os assistidos por radiação ultravioleta. O OGR obtido após o processo de redução costuma apresentar propriedades bastante semelhantes às do grafeno (PAREDES *et al.*, 2008; PARK; RUOFF, 2009; SHAHRIARY; ATHAWALE, 2014).

2.3.2 Principais métodos de caracterização para nano materiais de grafeno

As folhas de grafeno, que são produzidas tanto por deposição química como por métodos de esfoliação, necessitam ser caracterizadas usando múltiplas técnicas espectroscópicas e microscópicas antes da sua utilização em qualquer aplicação. Várias técnicas de caracterização são aplicadas principalmente para distinguir grafite, óxido de grafite, grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Além disso, essas caracterizações também podem analisar o tamanho, o número de camadas e a extensão dos defeitos dos materiais (PATTAMMATTEL; KUMAR, 2017).

Os principais métodos espectroscópicos mais utilizados para esse fim incluem absorção na região do UV-Visível, Espectroscopia Raman, Difração de Raios-X, Espectroscopia na Região do Infravermelho, dentre outros (PENG *et al.*, 2016 a, 2016 b). As capacidades desses métodos para examinar o grafeno suspenso em um líquido ou diretamente no estado sólido são especificamente consideradas, o que é crucial para definir as aplicações do grafeno (PATTAMMATTEL; KUMAR, 2017).

Dentre todas as técnicas de caracterização, a espectroscopia Raman se destaca na completa caracterização do grafeno em condições ambientais. A investigação cuidadosa de espectros Raman locais, por exemplo, obtidos de diferentes porções de grafeno, pode dar uma boa ideia a respeito da espessura do grafeno e em relação à quantidade de folhas de grafeno existentes no material (CHOI *et al.*, 2010).

A espectroscopia Raman é uma técnica versátil para caracterizar o grafeno, sendo uma técnica não destrutiva e adequada tanto para amostras laboratoriais quanto para produções em massa. As posições de pico, a forma e a intensidade das bandas Raman de grafeno esfoliado variam com a desordem, a oxidação, o número de camadas, dentre outros fatores. Os espectros Raman do grafeno têm três picos principais e vários picos menores, que contêm informações sobre propriedades estruturais e eletrônicas. A banda ativa Raman mais proeminente em grafeno e outros alotrópios de carbono sp^2 é a banda G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), que surge devido às vibrações do plano C-C. A banda D (1350 cm^{-1}) aparece devido aos carbonos desordenados, e surge dos anéis de seis átomos. Já a banda 2D a 2700 cm^{-1} está presente tanto no grafeno quanto no grafite (PATTAMMATTEL; KUMAR, 2017).

As folhas de grafeno interagem com radiação de 200-800 nm. Logo, a espectrofotometria UV-Visível também pode ser utilizada para caracterizar nano materiais de grafeno na fase líquida. O pico de absorção principal é em torno de 260-270 nm, e se deve às transições π - π dos anéis aromáticos conjugados e se estende até a região do infravermelho próximo. A absorção e a dispersão da luz pelas folhas em comprimentos de onda mais longos dependem da espessura das folhas. O óxido de grafeno, por exemplo, pode apresentar um pico mais amplo na região UV devido à sobreposição das transições π - π e n - π . O pico de grafeno (óxido) em torno de 600 nm ocorre principalmente devido à dispersão e é usado até mesmo para quantificar concentrações em suspensões (PATTAMMATTEL, KUMAR, 2017).

As análises empregando espectroscopia na região do infravermelho são frequentemente utilizadas para identificar os grupos funcionais nas moléculas, sendo um método importante na avaliação da funcionalização do grafeno e/ou do OG, por conseguir identificar grupos específicos. Outro método bastante utilizado na literatura para caracterização de nano materiais de grafeno se dá por meio do uso da técnica de Difração de Raios X. O empacotamento em camadas da rede de favo de mel de carbonos sp^2 no grafite mostra uma separação interlamelar de

3,4 Å, demonstrado pelo padrão DRX de grafite. Após esfoliação, oxidação ou intercalação dos reagentes, a distância intercalar aumenta (PATTAMMATTEL, KUMAR, 2017).

A seguir são apresentadas as principais aplicações do grafeno e seus nano materiais.

2.3.3 Principais aplicações do grafeno e seus nano materiais

As propriedades elétricas excepcionais do grafeno têm atraído aplicações na área da eletrônica tais como transistores balísticos, emissores de campo, componentes de circuitos integrados, eletrodos condutores transparentes e sensores, podendo também ser incorporado a outros materiais em escala macroscópica (JUNGES; JAURIS; ROSSATO, 2015; PARK; RUOFF, 2009).

No entanto, como visto, este também está sendo estudado para muitas outras aplicações como adsorvente, tanto de compostos em fase gasosa, como em fase aquosa, principalmente devido a sua elevada área específica, de valor teórico calculado aproximadamente $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (CHOI *et al.*, 2010).

Em um estudo realizado por Broilo *et al.* (2015), enzimas lacase de *Aspergillus Sp.* foram imobilizadas em nanofolhas de grafeno, por meio de adsorção física, visando a bioconversão do fenol. De acordo com os resultados obtidos, a adsorção física possibilitou a imobilização da lacase em óxido de grafeno. Por outro lado, o método não apresentou estabilidade operacional para justificar a imobilização, uma vez que após o quarto ciclo operacional, a atividade residual do biocatalisador foi de 11 %.

Outros trabalhos apresentam não só avaliação da remoção de contaminantes em fase aquosa via adsorção, como também estudos referentes às interações entre as moléculas de fármacos e os nanocompostos de grafeno, durante o processo adsorptivo (GAO *et al.*, 2012; JAURIS *et al.*, 2015; JUNGES; JAURIS; ROSSATO, 2015)

A seguir serão apresentados mais alguns exemplos envolvendo o uso de grafeno como adsorvente, voltados especificamente para o tratamento de efluentes, de acordo com o que se encontra atualmente na literatura.

2.3.3.1 Utilização de nanomateriais de grafeno como adsorventes para o tratamento de efluentes industriais

Como visto, os processos normalmente aplicados para purificação e tratamento de água, embora eliminem agentes patogênicos, muitas vezes não são capazes de remover certos tipos de contaminantes como por exemplo, fármacos e demais compostos orgânicos (JAURIS *et al.*, 2015; UPADHYAY; SOIN; ROY, 2014).

O rápido desenvolvimento da nanotecnologia também tem refletido no tratamento de águas e efluentes. Dessa forma, nano materiais vem sendo empregados para a remoção de íons metálicos, corantes e antibióticos em meio aquoso. Embora tenham sido descobertos há apenas alguns anos atrás, o grafeno e seus nanomateriais têm atraído enormes interesses de pesquisas, não só nos campos eletrônicos e energéticos, como já mencionado, mas também nas aplicações ambientais (YANG *et al.*, 2011). Nesse contexto, o grafeno e seus nano materiais vem se firmando como materiais chave para o tratamento de água, principalmente devido ao fato de apresentarem boa estabilidade química, baixa densidade e diversidade estrutural (UPADHYAY; SOIN; ROY, 2014).

Para o estudo da remoção do corante azul de metileno utilizando OG, Peng *et al.* (2016) utilizaram grafite amorfo, não utilizado frequentemente para a produção de OG. No estudo, a capacidade de adsorção experimental do corante em OG foi de 2255,35 mg.g⁻¹.

Shi, *et al.* (2014) estudaram a adsorção do mesmo corante, azul de metileno, em um composto de óxido de celulose-grafeno magnético. Eles verificaram que o composto de óxido de celulose e grafeno era muito estável, podendo ser facilmente reciclado. A eficiência de adsorção do composto foi superior a 89%, mesmo após ter sido reciclado por cinco vezes.

Estudos tão recentes quanto o anterior reportam que a eficiência de adsorção do grafeno pode ser consideravelmente aumentada quando se consegue fazer um composto deste com outros nanomateriais. Isso devido ao fato dos nanomateriais possuírem uma relação superfície/volume mais elevada. Logo, um composto de grafeno com nanomateriais pode adquirir área superficial bastante ampliada, aumentando assim a eficiência de adsorção (UPADHYAY; SOIN; ROY, 2014).

Os híbridos de grafeno com nanomateriais magnéticos, tais como Fe_3O_4 , têm sido amplamente explorados para remoção de poluentes da água. O Fe_3O_4 é um dos materiais mais utilizados para a purificação da água por apresentar grande biocompatibilidade, garantindo a segurança, bem como propriedades magnéticas ao material, o que torna fácil a sua coleta no pós-tratamento. Assim, após a adsorção, o composto de Fe_3O_4 -grafeno pode ser facilmente separado através do uso de um ímã (UPADHYAY; SOIN; ROY, 2014).

Yang *et al.* (2012) estudaram a produção e utilização do óxido de grafeno (OG) e o óxido de grafeno reduzido (OGR) impregnados com nanopartículas de óxido de ferro para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em água, como Pb (II), 1-naftol e 1-naftilamina, via adsorção. Os resultados mostraram que o híbrido de OG é um bom adsorvente para Pb (II) mas não para 1-naftol e 1-naftilamina, devido aos grupos contendo oxigênio na superfície, enquanto que o outro mostrou-se ser um bom adsorvente para 1-naftol e 1-naftilamina, mas não para Pb (II). O estudo mostrou ainda que ambos os materiais poderiam ser facilmente retirados do meio por separação magnética.

Em outra pesquisa, um nanocompósito magnético de grafeno foi sintetizado e usado como um adsorvente para a remoção de corantes em soluções aquosas. Neste caso, foi observado que o processo de adsorção ocorreu muito rápido, atingindo o equilíbrio de adsorção em 30 min. No geral, os nanocompósitos magnéticos de grafeno provaram ser adsorventes altamente eficientes, podendo ser utilizados comercialmente para fins de remoção de corantes (WANG *et al.*, 2011).

Em um de seus trabalhos, Bi *et al.* (2012) propuseram um estudo do grafeno esponjoso (GE), onde comprovou-se que este apresenta adsorção altamente eficiente não só de compostos petrolíferos e gorduras, mas também de solventes como tolueno e clorofórmio, até 86 vezes da sua própria massa, dezenas de vezes superior comparado aos demais adsorventes convencionais. Além disso, a GE pode ser regenerada por mais de 10 vezes via tratamento térmico. Por fim, o estudo sugere GE como um material potencial para aplicações industriais.

Outro estudo conduzido por Kabiri *et al.* (2014) propõe a síntese de aerogéis de nanotubos de grafeno-carbono com redes tridimensionais interconectadas, preparadas a partir de rochas de grafite natural. Em geral, os aerogéis apresentaram excelente desempenho para a remoção de produtos petrolíferos, gorduras e solventes orgânicos, mostrando capacidade de adsorção de 28 L de óleo por grama de aerogel. O método sintético proposto é simples e econômico para a

produção dos aerogéis em larga escala, que podem ser usados com sucesso para limpeza de derramamento de óleo e purificação de água.

Liu *et al.* (2012) sintetizaram uma esponja de óxido de grafeno a partir de uma suspensão OG através de um simples método de evaporação por vácuo centrífugo, e em seguida utilizou-a para remoção dos corantes Azul de Metileno (AM) e Violeta de Metila (VM). O processo de adsorção mostrou que 99,1% de AM e 98,8 % de VM foram removidos e o estado de equilíbrio foi alcançado em apenas 2 min. A esponja de OG exibiu capacidade de adsorção tão alta quanto 397 e 467 mg g⁻¹ para os corantes AM e VM, respectivamente, demonstrando a alta capacidade das esponjas OG na remoção de corantes orgânicos com alta velocidade e eficiência.

2.4 USO DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL NA PRODUÇÃO DE NOVOS MATERIAIS

Durante todo o processo de idealização, execução e análise de dados de experimentos, a atividade mais importante, envolvendo estatística, não é a análise de dados em si, mas sim o planejamento dos experimentos. Caso o planejamento dos experimentos não seja feito com antecedência e de forma organizada e idealizada, os resultados obtidos podem se tornar apenas números estéreis, de onde nenhum estatístico poderia conseguir tirar quaisquer conclusões. Assim, a essência de se planejar corretamente um experimento consiste em fazer com que este seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 1996).

Em relação a modelagem de dados experimentais, é necessário fazer a distinção entre modelos empíricos e modelos mecanísticos. Modelo mecanístico (ou global) é aquele onde se consegue prever um fenômeno pelo fato de se conhecer as causas que o provoca, uma vez que se conhece o mecanismo por trás de seu comportamento. Já os modelos empíricos são aqueles onde se pode descrever, com base em evidências experimentais, o comportamento do processo estudado. Independentemente do modelo empregado, ser capaz de descrever o processo estudado apenas dentro do intervalo investigado pode ser considerado um grande feito (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 1996).

Dessa forma, o planejamento experimental tem sido utilizado como uma ferramenta para a realização de inúmeros experimentos, bem como na otimização de processos, já que este muitas vezes permite a variação simultânea de todos os fatores experimentais, além de economizar tempo e material. Além disso, esta costuma ser uma ferramenta útil para prever o comportamento do sistema dentro da faixa de condições estudada (BAGHERI *et al.*, 2012).

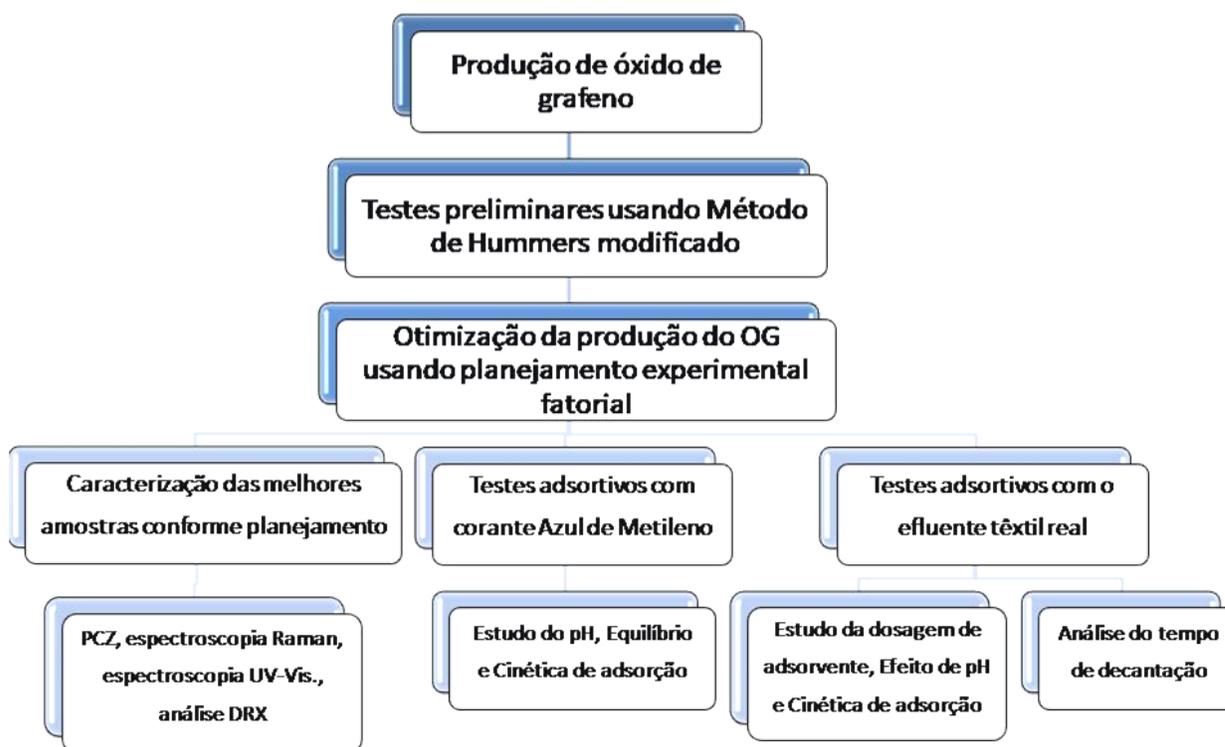
No estudo de processos adsorptivo, o planejamento experimental é uma ferramenta que vem sendo bastante utilizada. Bagheri *et al.* (2012), por exemplo, realizaram um estudo da síntese e aplicação de uma nova estrutura magnética metal-orgânica para a pré-concentração de Pd (II) e sua determinação por espectrometria de absorção atômica de chama. Neste estudo, um planejamento Box-Behnken foi usado para encontrar as condições ideais para o procedimento de pré-concentração através da metodologia da superfície de resposta. Foram selecionadas três variáveis, incluindo a quantidade do material magnético, o tempo de extração e o pH de extração, como fatores para a etapa de adsorção; e na etapa de dessorção, quatro parâmetros, incluindo o tipo, volume e concentração de eluente, e o tempo de dessorção foram selecionados no estudo de otimização.

Esta também vem sendo uma ferramenta bastante utilizada para auxiliar no estudo das condições para a síntese de novos materiais. No geral, controlar a morfologia das nanoestruturas sintetizadas é desafiador, uma vez que falta orientação teórica na abordagem experimental. No trabalho conduzido por Xu *et al.* (2009), foi estudada uma nova maneira de otimizar a relação de aspecto das matrizes de nanofios de ZnO produzidos hidrotermicamente, utilizando um método de análise e planejamento estatístico sistemático. Os experimentos foram planejados sequencialmente e foram identificadas as configurações de ideais para a reação. Ao final, concluiu-se que os métodos de planejamento estatístico de experimentos eram muito efetivos na redução do número de experimentos realizados e na identificação das configurações experimentais ideais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma apresentando as principais etapas da metodologia seguida no trabalho de forma ordenada é dado na Figura 3 a seguir.

Figura 3 – Fluxograma simplificado da metodologia empregada no trabalho.



Fonte: a autora.

Nos tópicos seguintes, as etapas vistas no fluxograma acima serão explicadas de forma mais detalhada.

3.1 PRODUÇÃO DOS NANO-MATERIAIS DE GRAFENO UTILIZANDO MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO

A primeira etapa do projeto consistiu na produção de nano-materiais de grafeno, utilizando o Método de Hummers modificado.

A priori foi proposto um planejamento experimental fatorial 2^3 , visando realizar o estudo dos efeitos das variáveis: tempo de reação, volume de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e tempo de ultrassom, na qualidade do óxido produzido. No entanto, devido a interferências de outras variáveis significativas na qualidade do produto final, foi proposto um novo planejamento experimental 2^2 , a fim de avaliar os efeitos das variáveis: tempo de reação e tempo de sonicação, sob novas condições, na qualidade do material produzido para a aplicação na remoção de contaminantes em água. Esta etapa será vista com mais detalhes no item 3.1.2.

A definição da metodologia a ser seguida para a produção do óxido de grafeno foi feita por meio da realização de testes preliminares, como será explicado no item 3.1.1 a seguir.

3.1.1 Testes preliminares para a produção do óxido de grafeno

A princípio, foram realizados alguns testes preliminares com o intuito de definir qual especificamente seria a metodologia do Método de Hummers Modificado a ser seguida, já que há inúmeras versões deste na literatura. Desta forma, foram feitos testes com base na metodologia originalmente proposta por Hummers (1957, 1958) e nas modificações desta metodologia, propostas por Chen *et al.* (2009), Chen *et al.* (2013) e por Shahriary e Athawale (2014). Tais testes serão detalhados nos tópicos a seguir.

3.1.1.1 Produção das amostras de óxidos de Grafeno

Para cada uma das amostras testadas, prosseguiu-se com a oxidação do grafite colocando-se 1g de pó de grafite com 99% de pureza da marca *Synth* e um volume de H₂SO₄ (P.A.) (vide Tabela 2 a seguir) em um béquer de 500 mL. Em seguida, o sistema foi colocado para agitar em um agitador magnético macro com aquecimento (QUIMIS – Modelo: Q26122; n^o série: 10014431) por aproximadamente 10 minutos, até a completa homogeneização. Depois, adicionava-se gradualmente 3 g de KMnO₄, ainda com o sistema sob agitação e com banho de gelo, de modo que a temperatura da mistura não ultrapassasse 20 °C, para evitar riscos de superaquecimento e explosão. O processo de adição do oxidante no sistema durou cerca de 20 minutos.

Tabela 2 – Variações nas condições experimentais das amostras nos testes preliminares.

Amostra	Tipo de Oxidante	Volume de H ₂ SO ₄ (mL)	Sonicação (1h)	Temperatura média da reação (°C)	Número de lavagens com H ₂ O
OG1	KMnO ₄	25	Sim	35	5
OG2	KMnO ₄	25	Sim	45	5
OG15	KMnO ₄	25	Não	35	15
OG23	KMnO ₄	23	Não	35	5
OG Perc1	Na ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O ₂	25	Não	35	5
OG Perc2	Na ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O ₂	0	Não	35	5

Após a completa adição do oxidante, retirava-se o banho e gelo e a mistura era então posta sob constante agitação a uma temperatura média de 35 °C (ou 45 °C, dependendo da amostra) durante 6 horas seguidas. Nesta pesquisa, optou-se por não utilizar NaNO₃ no meio reacional, uma vez que se pode produzir óxido de grafeno similar ao preparado pelo Método Hummers convencional, sem diminuir o rendimento do produto, eliminando a formação dos gases NO₂ /N₂O₄ (CHEN *et al.*, 2013).

Finalizadas as 6 horas de reação, acrescentaram-se 46 mL de água destilada lentamente, com o sistema ainda sob agitação. Em seguida adicionaram-se rapidamente 150 mL de água, e

por fim 10 mL de H_2O_2 30%, com o objetivo de reduzir o permanganato residual a íons de manganês solúveis, encerrando-se assim a reação (ZHANG *et al.*, 2010). A suspensão formada foi inicialmente lavada com 50 mL de uma solução de HCl 5% para remoção de íons metálicos, e em seguida com água destilada (PENG *et al.*, 2016 a, b).

A separação do material após cada lavagem foi feita por meio de centrifugação, utilizando a centrífuga para tubos da marca Quimis (modelo Q222T204, n. série: 834) a 4000 rpm por cerca de 10 minutos. O número de lavagens e centrifugações também variou, conforme mostrado na Tabela 2. Apesar de a literatura relatar, geralmente, que a separação por centrifugação deve ser feita com velocidades entre 12000 e 14000 rpm, devido à limitações do equipamento utilizado, este processo teve que ser realizado a uma velocidade mais baixa, quase 1/3 da ideal (YANG *et al.*, 2011), afetando assim a qualidade das lavagens.

Posteriormente, algumas das amostras testes de óxidos de grafite em suspensão foram então colocados dentro de béquers com capacidade de 250 mL e inseridos em um banho de ultrassom (marca Elma, a 60 Hz) a temperatura próxima da do ambiente (35 °C) por 1 hora. Tal procedimento foi feito a fim de esfoliar o óxido de grafite presente no meio, obtendo-se assim uma suspensão contendo óxido de grafeno. Após a sonicação, os materiais foram secos a 60 °C em estufa, até se tornarem uma aglomeração de cor escura, conforme é apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Fotografia do óxido de grafeno obtido após a secagem.



Fonte: a autora

O mesmo teste preliminar, seguindo a mesma metodologia descrita, também foi feito utilizando-se 3 g do percarbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$) como agente oxidante – amostras

OG Perc1 e OG Perc 2 - ao invés do permanganato de potássio. Ao todo, foram produzidas 2 amostras do material, utilizando o percarbonato como oxidante. A primeira amostra foi feita conforme apresentado na Tabela 2. Já a segunda amostra, foi feita de forma similar a primeira, entretanto, ao invés de se utilizar 25 mL de H_2SO_4 , utilizou-se 25 mL de H_2O .

Também se estudou a possibilidade de se utilizar outro oxidante ainda mais forte, o ferrato de sódio ($\text{Na}_2[\text{FeO}_4]$), em substituição ao KMnO_4 . Como visto, o íon ferrato além de já ter se mostrado como uma alternativa viável para a produção de óxido de grafeno, este também dispensa o uso de H_2SO_4 durante a etapa de oxidação, tornando o processo mais barato, limpo e seguro.

No total, foram produzidas 3 amostras do material, utilizando o ferrato de sódio como oxidante, utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente para a produção de OG. Para a produção da primeira amostra, utilizou-se 200 mL de água destilada, 100 mL de uma solução de H_2SO_4 2%, 1 g do grafite puro em pó e 100 mL de uma solução de $\text{Na}_2[\text{FeO}_4]$ a 1000 mg.L^{-1} extremamente alcalina (pH~13). Neste caso, a mistura foi posta para reagir por 2 horas a 50°C , e em seguida, adicionou-se 10 mL de H_2O_2 30%, e deixou-se agitando por mais 2 horas. Após a reação cessada, ainda tentou-se diminuir o pH do meio, adicionando-se 50 mL de HCl P.A (YU *et al.*, 2016).

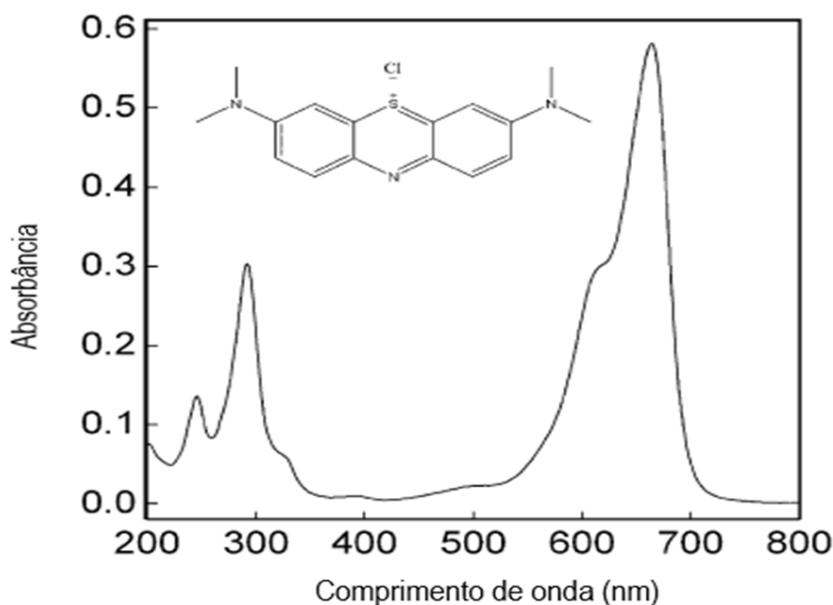
A segunda amostra foi preparada utilizando-se 100 mL de água destilada, 150 mL de uma solução de H_2SO_4 10%, 1 g do grafite puro em pó e 35 mL de uma solução de $\text{Na}_2[\text{FeO}_4]$ a 1000 mg.L^{-1} extremamente alcalina (pH~13). Neste caso, o meio reacional ficou ácido, o que de acordo com a literatura, facilitaria a oxidação do íon ferrato (MENDONÇA *et al.*, 2017). A mistura foi posta para reagir durante 4 horas a 35°C , e em seguida, adicionou-se 10mL de H_2O_2 30% ao final da reação, como de costume. A terceira e última amostra foi preparada utilizando-se 200 mL de água destilada, 100 mL de uma solução de H_2SO_4 10%, 1 g do grafite puro em pó e 50 mL de uma solução de $\text{Na}_2[\text{FeO}_4]$ a 2500 mg.L^{-1} extremamente alcalina (pH~13). A mistura foi posta para reagir durante 4 horas a 50°C , e em seguida, adicionou-se 10 mL de H_2O_2 30% ao final da reação.

3.1.1.2 Testes de adsorção preliminares com o corante azul de metileno

Os ensaios de adsorção com corante azul de metileno foram realizados inicialmente utilizando para cada uma das amostras, 25 mL da solução do corante a 20 mg.L^{-1} e 0,05g do material produzido. O sistema foi então colocado sob constante agitação em uma mesa agitadora da marca QUIMIS, modelo 6225M, n. de série 09050336, a 300 rpm por 45 minutos.

Após o término desse tempo, as amostras foram então filtradas utilizando filtros para seringa PTFE hidrofílicos (diâmetro de poro $0,45 \mu\text{m}$). A amostra sem adição do adsorvente também foi filtrada a fim de tirar a possível diferença na concentração da solução causada pelo processo de filtração – foi feito então um branco. Ao final do processo, as concentrações finais e do branco foram registradas a 664 nm (Figura 5), utilizando o espectrofotômetro UV-Visível da marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10UV Scanning (n. de série: 2L3M128006).

Figura 5 - Espectro de absorção e estrutura química do corante AM



Adaptado de: Yang *et al.* (2011)

Posteriormente, também foram realizados outros testes com azul de metileno para as amostras que apresentaram maior percentual de remoção (OG1, OG2 e OG15), repetindo as

mesmas condições descritas no parágrafo anterior, aumentando apenas a concentração da solução do corante de 20 para 50 mg.L⁻¹.

A eficiência de remoção (%R) percentual foi analisada para cada amostra, sendo calculada utilizando a seguinte equação:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} 100 \quad (1)$$

Na qual C₀ e C_f são as concentrações iniciais e finais do corante (mg.L⁻¹), respectivamente.

3.1.2 Aplicação de técnicas de planejamento experimental fatorial na produção do óxido de grafeno

Como visto, apesar das várias modificações do método de Hummers presentes na literatura, ainda não se fez um estudo sistemático dessas modificações, durante a produção do óxido de grafeno, utilizando técnicas de planejamento experimental fatorial.

Sendo assim, durante esta etapa dos experimentos, houve a necessidade da realização de dois planejamentos experimentais fatoriais – o primeiro 2³ e o segundo planejamento 2². A metodologia referente aos experimentos envolvendo a aplicação de técnicas de planejamento experimental será apresentada com maiores detalhes nos itens 3.1.2.1 e 3.1.2.2 a seguir.

3.1.2.1 Aplicação do planejamento experimental fatorial 2³ na produção do óxido de grafeno

Após a conclusão dos testes preliminares, foi realizado um planejamento experimental fatorial 2³, conforme apresentado na Tabela 3. Tal planejamento foi feito a fim de estudar os

efeitos das variáveis: tempo de reação, quantidade de H_2SO_4 no meio e tempo de sonicação, na qualidade do óxido de grafeno produzido para aplicação como adsorvente. Os valores correspondentes aos níveis superiores e inferiores das variáveis foram escolhidos com base na literatura (HUMMERS, 1957). Na Tabela 4 é apresentada a matriz de planejamento fatorial 2^3 para o estudo da produção do OG.

Tabela 3 – Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^3 para a produção de óxido de grafeno pelo Método de Hummers Modificado.

Fatores	Níveis		
	-	0	+
Tempo de sonicação (min)	0	30	60
Tempo de reação (h)	3	4,5	6
Volume H_2SO_4 :Volume H_2O (mL)	15:10	20:5	25:0

Tabela 4 - Matriz de planejamento fatorial 2^3 para o processo de produção do OG pelo método de Hummers modificado.

Ensaio	Tempo de Sonicação	Tempo de reação	Vol. H_2SO_4 : Vol. H_2O
01	-	-	-
02	+	-	-
03	-	+	-
04	+	+	-
05	-	-	+
06	+	-	+
07	-	+	+
08	+	+	+
PC	0	0	0

Optou-se neste caso por utilizar a variável proporção de volume de H_2SO_4 para volume de H_2O , uma vez que para esta modificação do método de Hummers, o processo se torna inviável para volumes da solução de ácido no meio reacional menores do que 25 mL. Tal fato pode ser comprovado experimentalmente após a realização da etapa de testes preliminares. Logo, apesar da quantidade de ácido utilizado ter variado, o seu volume no meio reacional permaneceu 25mL para todos os experimentos, e o que mudou de fato foi apenas sua concentração de acordo com cada caso.

Em relação as demais condições experimentais, foram mantidos constantes: as massas de grafite puro (1 g) e de KMnO_4 (3 g) utilizadas; a temperatura média da reação, igual a 35 °C; e o número de lavagens total do material, igual a 6 (1 lavagem com solução de HCl e 5 com água destilada). O tempo de secagem do material em estufa foi equivalente a 2 dias, com temperatura constante a 60 °C.

Neste caso, o material após as lavagens, apresentava um pH final em torno de 2, quando o ideal seria entre 5 e 7 (PENG *et al.*, 2015 a; PENG *et al.*, 2015b; YANG *et al.*, 2011). Apesar das soluções de OG serem mais estáveis em pH próximo da neutralidade (pH muito baixos ou muito elevados facilitam a decantação da suspensão de OG), optou-se por lavar menos o material devido a dificuldade de separação da suspensão com velocidade de rotação utilizada (4000 rpm). Isto pois, a medida que se aumentava o pH, a suspensão se tornava mais estável e difícil de separar, o que gerava uma grande perda de material produzido durante as lavagens.

O procedimento utilizado para a produção das amostras de óxido seguiu a metodologia descrita no item 3.1.1.1. Todos os experimentos foram realizados em duplicata, com 3 repetições no ponto central.

A variável de resposta teve como base os percentuais de remoção do corante Azul de Metileno, obtidos após a realização de ensaios de adsorção com os materiais. Tais percentuais foram calculados de acordo com a Equação 01 vista no subitem 3.1.1.2.

Optou-se por esta resposta, uma vez que a determinação do Número de Azul de Metileno (NAM), por exemplo, é uma análise bastante comum, sendo normalmente utilizada para a obtenção de estimativas da quantidade de poros em carvão ativado (ZAGO, 2010). Além disso, o AM é um corante catiônico amplamente conhecido e utilizado não só na área de pesquisas, como também industrialmente. Apesar de não apresentar elevada toxicidade, a remoção deste corante em meio aquoso é bastante estudada por este se apresentar como uma molécula modelo, em que as bandas de absorção de suas diferentes espécies são bem conhecidas, aparecendo em diferentes regiões do espectro (LEAL *et al.*, 2011).

Para os ensaios com AM, feitos com base na análise de NAM, foram adicionados 0,01g do óxido de grafeno a 25 mL das soluções de AM, com concentrações iniciais de 50 mg/L. As amostras então ficaram sob agitação durante 45 minutos a temperatura ambiente (~30 °C). Depois disso, foi feita a separação por filtração, utilizando filtros para seringa PTFE hidrofílicos

(diâmetro de poro 0,45 μm), e as concentrações finais foram analisadas utilizando o espectrofotômetro UV-Visível (Thermo Scientific, modelo Genesys 10UV Scanning, n. de série: 2L3M128006) (YANG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011).

3.1.2.2 Aplicação do planejamento experimental fatorial 2^2 na produção do óxido de grafeno

Após a realização do planejamento experimental fatorial 2^3 , fez-se necessária a aplicação de outro planejamento experimental fatorial, uma vez que uma variável aleatória não considerada durante o planejamento influenciou significativamente na qualidade do produto final, causando erros bastante consideráveis entre uma duplicata e outra.

Tal variável, referente ao tamanho das partículas de adsorvente, não foi considerada durante os testes, uma vez que o OG tem como uma de suas características ser um material extremamente solúvel em água. Entretanto, após a etapa de secagem, algumas das amostras obtidas estavam ficando aglomeradas quando colocadas em meio aquoso e isso veio a afetar significativamente o resultado dos testes de adsorção em solução de AM.

Sendo assim, optou-se então por realizar outro planejamento, desta vez um 2^2 mais simples, devido ao tempo necessário para a repetição dos experimentos e também pela quantidade de reagentes disponíveis. Este novo planejamento foi feito a fim de estudar os efeitos das variáveis: tempo de reação e tempo de sonicação na qualidade do óxido de grafeno produzido, como pode ser visto na Tabela 5.

Optou-se por deixar a quantidade de H_2SO_4 no meio fixa, utilizando-se um volume de ácido igual a 25 mL, como será discutido posteriormente. Os valores correspondentes aos níveis superiores e inferiores das variáveis foram escolhidos com base na literatura (HUMMERS, 1957).

Tabela 5 – Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^2 para a produção de óxido de grafeno pelo Método de Hummers Modificado.

Fatores	Níveis		
	-	0	+
Tempo de sonicação (min)	0	30	60
Tempo de reação (h)	3	4,5	6

Na Tabela 6 é apresentada a matriz de planejamento fatorial 2^2 para o estudo da produção do óxido de grafeno, realizado em duplicata com três repetições no ponto central.

Tabela 6 - Matriz de planejamento fatorial 2^2 para o processo de produção do OG pelo método de Hummers modificado.

Ensaios	Tempo de Sonicação	Tempo de reação
01	-	-
02	+	-
03	-	+
04	+	+
PC	0	0

Os testes foram realizados segundo a metodologia proposta no item anterior 3.1.2.1, entretanto, não foi feita a etapa de secagem em estufa. Desta forma, após a lavagem e centrifugação das amostras, as suspensões de OG eram obtidas em um volume fixo de 200 mL e armazenadas na forma líquida. A massa, bem como a concentração dos materiais produzidos em solução, foram estimadas colocando um volume fixo do produto para secar em estufa. Após a secagem, o material era pesado, utilizando uma balança analítica.

Para os ensaios de adsorção com AM, adicionou-se 1 mL da suspensão de óxido de grafeno ($\sim 0,01\text{g}$ de OG) a 25 mL das soluções de AM, com concentrações iniciais de 50 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} . As amostras ficaram sob agitação numa mesa agitadora (QUIMIS, modelo 6225M, n. de série 09050336) durante 45 minutos a temperatura ambiente ($\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$).

Depois disso, optou-se por realizar a separação por centrifugação durante 10 minutos a 4000 rpm, uma vez que o processo de filtração se tornou inviável para algumas amostras. Visando facilitar a separação por centrifugação e fazendo com que o OG não separado presente no sobrenadante em algumas amostras não afetasse a leitura da concentração final, as soluções de

AM eram preparadas em meio ácido, diluindo-se 1 mL de H₂SO₄ para cada 100mL de água, garantindo assim o pH ácido. As concentrações finais e iniciais (branco) foram então analisadas utilizando um espectrofotômetro UV-Visível (Thermo Scientific, modelo Genesys 10UV Scanning, n. de série: 2L3M128006) (YANG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011).

Como o azul de metileno é um corante não reativo, o pH extremamente baixo não afetou a concentração do corante, isto é, não houve degradação do corante por conta do meio ácido. Fato este que pôde ser comprovado por meio dos brancos feitos para cada uma das amostras estudadas.

3.1.3 Produção do óxido e grafeno utilizando solução de ácido sulfúrico e água

Durante a realização dos experimentos referentes a aplicação do planejamento experimental fatorial 2³, observou-se que a concentração de ácido no meio, representado pela proporção volume H₂SO₄:volume H₂O aparentemente apresentava um papel importante no processo de oxidação, e conseqüentemente na qualidade do óxido obtido.

Assim, a fim de estudar a possibilidade de se reduzir o volume de H₂SO₄ utilizado na síntese, deixando-o de acordo com a quantidade normalmente aplicada na maioria dos trabalhos encontrados na literatura (23 mL de ácido sulfúrico), propôs-se utilizar uma proporção volume H₂SO₄:volume H₂O igual a 23:2 mL (PENG *et al.*, 2016 a, b).

Logo, para a síntese do material, utilizou-se 1g do grafite em pó a 99% de pureza, 3g do KMnO₄ sólido, e a solução preparada com 23 mL de H₂SO₄ e 2 mL de H₂O destilada, devidamente resfriada, com temperatura em torno de 6 °C. A metodologia do preparo da amostra seguiu conforme o apresentado no item 3.1.1.1. Entretanto, os tempos de reação e de ultrassom utilizados foram de acordo com o melhor resultado apresentado no planejamento 2² – 3 horas de reação e sem necessidade de ultrassom.

Após as etapas de lavagem e centrifugação, as amostras produzidas foram armazenadas e logo em seguida, foram feitos testes de adsorção com corante azul de metileno, seguindo uma metodologia análoga a proposta no item 3.2.1.1.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS

O estudo das características dos produtos também foi realizado. Para tanto, foram feitas as análises espectroscopia Raman, análise espectrofotométrica na região do UV-visível, além da determinação de Ponto de Carga Zero (PCZ) dos materiais. As análises de caracterização dos materiais produzidos utilizando espectroscopia Raman foram realizadas nos laboratórios do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Já as análises das amostras feitas por Difração de Raios X foram realizadas nos laboratórios do Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP).

As análises feitas empregando espectrofotometria na região do UV-visível e de determinação de ponto de carga zero dos materiais foram procedidas conforme a metodologia descrita a seguir. As amostras analisadas nesta etapa foram obtidas de acordo com as melhores condições observadas após o planejamento 2² – 3h de reação, sem ultrassom, 25 mL H₂SO₄ (Amostra OG0125); 3h de reação, sem ultrassom, 23 mL H₂SO₄ para 2 mL H₂O (Amostra OG0123). Algumas análises também foram feitas para a amostra que representou a pior condição segundo o planejamento - 6h de reação, 1 h ultrassom, 25 mL H₂SO₄.

3.2.1 Determinação do ponto de carga zero dos materiais

A metodologia empregada para a determinação do ponto de carga zero é baseada no “experimento dos 11 pontos” (DE FREITAS *et al.*, 2015).

Para a determinação do ponto de carga zero, foram preparados dois tipos de soluções: a primeira a partir de NaOH em pérolas, com 99% de pureza; e a segunda usando uma solução de HCl P.A. a 37%.

A preparação da primeira solução consistiu em inicialmente dissolver 0,4 g do hidróxido de sódio em um pouco de água e em seguida adicionar a um balão volumétrico de 1L, completando o mesmo com água destilada. Com isso obteve-se então uma solução de NaOH com pH 12, e a partir dela prepararam-se soluções de pH 11, 10, 9 e 8. A preparação da segunda

solução consistiu em adicionar 8,1 mL de ácido clorídrico P.A. em um balão de volumétrico de 1L, completando o mesmo com água destilada. Obteve-se assim uma solução de HCl com pH 1, e a partir da sua diluição foi possível preparar soluções de pH 2, 3, 4, 5 e 6.

Após a preparação das soluções, 5 mL da suspensão de OG eram então adicionados a erlenmeyers de 250 mL, onde continham 50 mL de solução aquosa com valores de pH variando de 1,0 a 12, tendo os valores de pH sido corrigidos utilizando as soluções de NaOH e HCl preparadas anteriormente. Os erlenmeyers foram então transferidos para o Shaker da marca MARCONI (modelo MA-420, n. de série: 100810141) sob agitação constante de 100 rpm, por 24 horas.

Ao final das 24 horas de equilíbrio, mediu-se o pH final de cada uma das amostras com o auxílio de um pHmetro de bancada (PHTEK, modelo PHS-3B) calibrado com soluções padrão de pH 4, pH 7 e pH 10.

3.2.2 Caracterização utilizando espectrofotometria UV-Visível

A caracterização das amostras de OG produzidas foram feitas diluindo-se 1 mL de cada suspensão de OG (amostras OG0123, OG0125, OG0225, e OG0425) em 100 mL de H₂O destilada. Depois de prosseguir com as diluições, as amostras foram levadas para serem analisadas no Espectrofotômetro UV-Visível (Thermo Scientific – Modelo: Genesys 10uv), para a faixa de comprimento de onda entre 0 e 900 nm.

3.3 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIO AQUOSO

Após a realização da etapa de produção do óxido, deu-se prosseguimento ao estudo da aplicação do material desenvolvido para a remoção de contaminantes em meio aquoso. Para tanto, primeiramente foram realizados testes de adsorção com soluções do corante azul de metileno e com um efluente têxtil real, proveniente da Lavanderia Nossa Senhora do Carmo,

localizada na cidade de Caruaru (Pernambuco). Tais etapas serão detalhadas nos itens 3.3.1 e 3.3.2 a seguir.

Os testes foram feitos para 2 amostras de óxido de grafeno - OG0125 e OG0123 – ambas produzidas em 3 horas de reação, sem ultrassom, tendo na primeira sido utilizados 25 mL de H₂SO₄ P.A., e na segunda a mistura de 23 mL do ácido e 2 mL de H₂O. Todos os testes foram feitos em duplicata.

3.3.1 Estudo da adsorção do corante Azul de Metileno em meio aquoso utilizando óxido de grafeno

Para o estudo da adsorção do corante azul de metileno utilizando óxido de grafeno, primeiramente fez-se o estudo dos efeitos do pH inicial na adsorção com AM. Neste caso, optou-se por não fazer a avaliação da dosagem ótima de adsorvente, uma vez que a massa estimada do adsorvente no volume utilizado para os testes já era bastante pequena (~0,01g), estando de acordo com a massa de OG utilizada em diversos trabalhos na literatura (LI *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2011; PENG *et al.* 2016).

A estimativa da massa do adsorvente utilizado nas amostras foi feita colocando-se um volume fixo de 25 mL de cada solução de OG estudada em placas de petri, cujas massas iniciais já haviam sido previamente pesadas. Em seguida, as suspensões eram postas para secar em estufa a 60 °C por 48 horas. Depois de decorrido esse tempo, as amostras eram retiradas da estufa, colocadas em dessecador e por fim, pesadas. As massas de adsorvente eram estimadas fazendo a diferença entre a massa final após secagem e a massa da placa de petri sem amostra. Todas as estimativas foram feitas em duplicata. A partir daí era possível estimar a massa de adsorvente presente em 1 mL de suspensão de OG por simples regra de três.

Em seguida, também foram feitos estudos do equilíbrio de adsorção e modelagens matemáticas da cinética de adsorção (MENDONÇA, 2017; OLIVEIRA, 2016), para ambas as amostras de OG estudadas, utilizando soluções do corante Azul de Metileno.

3.3.1.1 Influência da variação do pH na adsorção do corante Azul de Metileno

Quanto ao estudo de efeito de pH, os ensaios foram feitos com base na metodologia proposta por Yang *et al.* (2011). Inicialmente, foram ajustados os pH iniciais de 200 mL de 6 soluções aquosa de NaOH e HCl, preparadas conforme descrito no item 3.2.1. Os valores de pH foram ajustados para valores iguais a 2, 4, 6, 8, 10, 12, utilizando o pHmetro da marca PHTEK, modelo PHS-3B. Em seguida, foram então preparadas a partir dessas soluções, 6 soluções (150 mL cada) do corante azul de metileno, com concentrações iguais a 100 mg.L^{-1} . Tais soluções foram feitas por meio de diluições, utilizando uma solução base do corante a 1000 mg.L^{-1} , estocada ao abrigo de luz e de umidade.

A fim de eliminar o efeito da diluição, foram novamente medidos os pH de cada uma das 6 amostras e estes valores foram tomados como valores de pH inicial “reais”. Para cada valor de pH inicial, adicionou-se então 1 mL da suspensão de OG a 25 mL da correspondente solução e AM. Também foram feitos brancos a fim de quantificar a concentração inicial de cada amostra.

As amostras foram colocadas para agitar na mesa agitadora (QUIMIS, modelo 6225M, n. de série 09050336) a 300 rpm, por 1 hora a temperatura ambiente ($\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$), e depois filtradas em filtros para seringa PTFE hidrofílicos (diâmetro de poro $0,45 \text{ }\mu\text{m}$).

3.3.1.2 Estudo de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno utilizando óxido de grafeno como adsorvente

Para os estudos de equilíbrio realizados, foram preparadas soluções do corante azul de metileno com valores de concentrações conhecidas iguais a 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg.L^{-1} . Todas as soluções foram preparadas diluindo uma solução base do corante de concentração igual a 1000 mg.L^{-1} em água, de acordo com a concentração desejada. Em seguida, foram colocados 25 mL de cada solução de AM em erlenmeyers de 25 mL, e depois se adicionou 1 mL da suspensão de OG em cada frasco.

As amostras foram então colocadas sob constante agitação a 300 rpm em uma mesa agitadora (QUIMIS, modelo 6225M, n. de série 09050336) durante 2 horas a temperatura ambiente (~ 30 °C) para atingir o equilíbrio (YANG *et al.*, 2011). Em seguida, o adsorvente foi separado da solução por centrifugação a 4000 rpm por um tempo variando entre 5 e 10 minutos. As concentrações de AM nas soluções, final e inicial, foram medidas utilizando um espectrofotômetro UV-vis (Thermo Scientific, modelo Genesys 10UV Scanning, n. de série: 2L3M128006) a 664 nm.

A capacidade de adsorção foi calculada de acordo com a Equação 02 a seguir, onde C_0 e C_e são as concentrações iniciais e de equilíbrio de AM ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), respectivamente; m é a massa de adsorvente (g) e V o volume da solução (L).

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (2)$$

Os resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio foram ajustados para os modelos de Langmuir (Equação 03), de Freundlich (Equação 04), bem como para os de Temkin (Equação 05) e o de BET (Brunauer, Emmett e Taller) para líquidos (Equação 06) (WU *et al.*, 2014). Neste caso, C_e é a concentração no equilíbrio. A capacidade de adsorção máxima (q_m), as constantes de Freundlich (K_F), de Langmuir (K_L), e de Temkin (K_{TK} e B) foram obtidas para cada caso.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{\left(\frac{1}{n_F}\right)} \quad (4)$$

$$q_e = B \ln(K_{TK}) + B \ln(C_e) \quad (5)$$

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) q_e} = \frac{1}{K_b q_m} + \frac{C_e (K_b - 1)}{K_b q_m C_s} \quad (6)$$

3.3.1.3 Estudo cinético da adsorção do corante azul de metileno utilizando óxido de grafeno como adsorvente

Para investigar a cinética da adsorção, preparou-se uma solução do corante azul de metileno de concentração igual a 100 mg.L^{-1} , a partir da solução estoque de 1000 mg.L^{-1} do corante. Vale salientar que apesar da concentração do corante utilizada não ser a concentração do equilíbrio, escolheu-se utilizar este valor devido a limitações do equipamento onde os testes foram realizados. Caso a concentração do equilíbrio fosse utilizada (500 mg.L^{-1}), sucessivas diluições da ordem de 1:50 teriam que ser feitas para que a leitura de cada amostra fosse possível, o que favoreceria a propagação de erros durante os experimentos.

Após a preparação da solução de AM, alíquotas de 25 mL da solução recém preparada foram colocadas em erlenmeyers de 25 mL, onde também foram acrescentados 1 mL da amostra de OG em cada frasco.

Os erlenmeyers foram então colocados em um Shaker (MARCONI, modelo MA-420, n. de série: 100810141) sob constante agitação a 300 rpm e a temperatura ambiente ($\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$) por diferentes intervalos de tempo - 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 minutos. Após decorrido cada tempo, as amostras eram então centrifugadas a 4000 rpm durante 5 a 10 minutos. A concentração de AM (C_t) em diferentes momentos para o cálculo da capacidade de adsorção (q_t), calculado da mesma forma apresentada na Equação 02.

Com a finalidade de obter uma aproximação do comportamento dos adsorventes durante a adsorção, aplicaram-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e pseudo-n ordem. As deduções das equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem a partir do modelo de Langmuir são dadas no Anexo A, tendo sido feitas com base no trabalho proposto por Liu e Shen (2008).

A equação para a cinética de pseudo-primeira ordem é expressa da seguinte forma:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (7)$$

Onde k_1 é a taxa constante de adsorção, dada em unidades de min^{-1} . O gráfico de $\log (q_e - q_t)$ vs. t fornece uma relação linear a partir da qual k_1 e q_e são determinados por meio da inclinação e interceptação do gráfico, respectivamente.

Já o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela seguinte forma linear:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Em que k_2 é a constante de taxa de adsorção de pseudo segunda ordem, dada em $\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Os valores de q_e e k_2 são determinados a partir da inclinação e interceptação do gráfico de $t \cdot q_t^{-1}$ vs. t .

A equação para o modelo de pseudo-n ordem em sua forma não linear é dada pela Equação 9:

$$q = q_e - [(n - 1)kt + q_e^{1-n}]^{1/(1-n)} \quad (9)$$

Onde k é a constante de taxa de adsorção de pseudo-n ordem, e n é uma constante referente a ordem da cinética de adsorção (AZIZIAN, FALLAH, 2010).

3.3.2 Análise da adsorção de contaminantes presentes em efluente têxtil real utilizando óxido de grafeno como adsorvente

O efluente utilizado durante os testes foi proveniente da Lavanderia Nossa Senhora do Carmo, localizada na cidade de Caruaru (Pernambuco), onde estima-se que o consumo de água diário seja de 60000 a 120000L. A coleta do efluente foi realizada no dia 14 de novembro de 2017 e foram coletados cerca de 13 litros do efluente bruto produzido na lavanderia, tendo o mesmo passado apenas pelo sistema de gradeamento e tanque da Estação de Tratamento de

Efluentes (ETE) para a remoção de sólidos grosseiros. Também foram coletados 2 litros do efluente tratado na ETE da lavanderia, com a finalidade de compará-lo com o obtido após o processo de adsorção do efluente bruto utilizando as amostras de OG. Após a coleta, as amostras de efluente foram armazenadas em freezers a 5 °C a fim de conservar e evitar a rápida degradação das mesmas.

Primeiramente, foi feita a caracterização do efluente bruto e do tratado na ETE, seguindo a metodologia proposta pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (American Public Health Association, 1999). Foram feitas análises para determinação da Temperatura inicial do efluente, pH, cor, turbidez, condutividade, Sólidos Totais dissolvidos (STD), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).

Para o estudo da remoção dos contaminantes presentes no efluente utilizando óxido de grafeno, primeiramente fez-se o estudo dos efeitos do pH inicial na adsorção, bem como a avaliação da variação da concentração de OG para determinação da concentração ótima. Em seguida, também foram feitos estudos da cinética de adsorção (MENDONÇA, 2017; OLIVEIRA, 2016), para ambas as amostras de OG estudadas. As variáveis resposta neste caso eram os percentuais de remoção de cor e turbidez. Lembrando que a cor é um parâmetro que detecta a presença de substâncias dissolvidas na água, que conferem cor ao efluente; já a turbidez por sua vez, detecta a presença de materiais particulados em suspensão, deixando o efluente turvo.

Por fim, após encontradas as melhores condições de operação para o tratamento do efluente, foram feitos ensaios de adsorção nessas condições. Em seguida, foi feita a comparação dos parâmetros da caracterização do efluente bruto antes e depois do tratamento com as duas amostras de OG produzidas, além também do efluente tratado pelo sistema de tratamento convencional utilizado na ETE da lavanderia.

Também foi feita uma avaliação do tempo de decantação do OG após o ensaio de adsorção, de modo a prever o tempo que levaria para ocorrer a separação entre o OG e o sobrenadante (efluente tratado), visando a avaliação de uma alternativa mais barata à centrifugação.

3.3.2.1 Determinação da concentração ótima de óxido de grafeno para adsorção de contaminantes presentes no efluente têxtil

Antes de prosseguir com o estudo cinético da adsorção dos contaminantes presentes no efluente têxtil utilizando OG, foi feita uma análise para avaliar o efeito da variação da relação entre os volumes da suspensão de OG e da amostra de efluente utilizados, também conhecida como avaliação da dosagem ótima de adsorvente.

Para tanto, foram utilizadas relações volume de OG/volume de efluente iguais a 1:25; 1:30; 1:40; 1:50; 1:100; 1:150, 1:200 e 1:250 (mL.mL⁻¹). Também foram feitos brancos a fim de quantificar a cor e turbidez inicial de cada amostra.

As amostras foram colocadas para agitar no Shaker (MARCONI, modelo MA-420, n. de série: 100810141) a 300 rpm, por 1 hora a temperatura ambiente (~30 °C), e em seguida foram então centrifugadas a 4000 rpm durante 10 minutos. Os valores iniciais e finais dos parâmetros cor e turbidez para cada uma das amostras foram quantificados, utilizando o espectroquant da Merk (modelo NOVA60-A, n. de série: 11271375) e o turbidímetro da QUIMIS (modelo Q279P, n. de série: 14020263).

3.3.2.2 Efeito da variação do pH na adsorção de contaminantes presentes no efluente têxtil real

Para o estudo de efeito da variação do pH do efluente no processo de adsorção de contaminantes, foram feitos ensaios de forma análoga à metodologia descrita no item 3.3.2.1.

Inicialmente, foram retiradas 6 alíquotas de 200 mL do efluente têxtil e ajustadas para valores iguais a 2, 3, 4, 5, 6 e 8, utilizando as soluções aquosas de NaOH e HCl preparadas conforme descrito no item 3.2.1, com o auxílio do pHmetro da marca PHTEK, modelo PHS-3B. Para cada valor de pH, adicionou-se então 1 mL da suspensão de OG a 30 mL da correspondente amostra de efluente com pH ajustado. Também foram feitos brancos a fim de quantificar a cor e turbidez inicial de cada amostra. Todos os testes foram feitos em duplicata, tendo sido

reproduzidos para 2 amostras de OG – a amostra OG0125 e a OG0123, escolhidas conforme os resultados do planejamento experimental.

As amostras foram colocadas para agitar na mesa agitadora (QUIMIS, modelo 6225M, n. de série 09050336) a 300 rpm, por 1 hora a temperatura ambiente (~30 °C), e depois centrifugadas a 4000 rpm por cerca de 10 minutos. Os valores iniciais e finais dos parâmetros cor e turbidez para cada uma das amostras foram quantificados, utilizando o espectrofotômetro e o turbidímetro, respectivamente.

3.3.2.3 Análise da cinética de remoção dos contaminantes presentes no efluente têxtil real utilizando óxido de grafeno como adsorvente

Para investigar a cinética do processo de adsorção, utilizaram-se alíquotas de 30 mL da solução recém preparada foram colocadas em erlenmeyers de 125 mL, onde também foram acrescentados 1 mL da correspondente suspensão de OG em cada frasco.

Os erlenmeyers foram então colocados em um Shaker (MARCONI, modelo MA-420, n. de série: 100810141) sob constante agitação a 300 rpm e a temperatura ambiente (~30 °C) por diferentes intervalos de tempo - 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 minutos. Após decorrido cada tempo, as amostras eram então centrifugadas a 4000 rpm durante 5 minutos. Os valores de cor e turbidez em diferentes momentos foram medidos para a determinação dos percentuais de remoção (%R), calculados usando a mesma fórmula apresentada na Equação 01.

3.3.2.4 Avaliação do tempo de decantação do adsorvente após o processo de adsorção

Os ensaios para estudo do tempo de decantação das amostras após o processo de adsorção foi feito colocando-se um volume de 90 mL do efluente bruto em um erlenmeyer de 125 mL, acrescentando em seguida 3 mL da respectiva suspensão de OG e procedendo com o ensaio de

adsorção de acordo com as melhores condições encontradas no testes feitos anteriormente - estudo da concentração ótima de OG, estudo de pH e cinética de adsorção.

Depois de finalizada a etapa de adsorção, os 93 mL do sistema efluente+OG foram então transferidos para uma proveta de 100 mL, onde se prosseguiu com o teste de decantação. Os ensaios foram feitos aferindo-se a proveta graduada nos seguintes tempos: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 e 180 minutos, para cada amostra até que o volume da parte decantada se mantivesse constante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PRODUÇÃO DOS NANO-MATERIAIS DE GRAFENO UTILIZANDO MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO

4.1.1 Testes preliminares para a produção do óxido de grafeno

Durante a realização dos testes preliminares usando o KMnO_4 como oxidante já foi possível observar as mudanças de coloração inerentes ao Método de Hummers ao longo de cada etapa do processo de oxidação do grafite a óxido de grafite. Ao adicionar o peróxido, observou-se violenta efervescência no meio, um aumento da temperatura para próximo de $90\text{ }^\circ\text{C}$, e mudança na cor da suspensão de marrom escuro para amarelo brilhante.

Também foi possível notar indícios da formação de óxido de grafeno disperso no meio. Isto porque durante o processo de lavagem e centrifugação do material, observou-se a formação gradual de uma suspensão, característica das soluções de óxido de grafeno disperso em água. Esta formação vai ocorrendo devido ao processo de remoção de sais e ácidos residuais da solução, e conseqüente aumento do pH (LI *et al.*, 2008).

A fim de constatar a presença da suspensão coloidal no meio, procedeu-se então com a análise de caracterização coloidal. Um teste simples, tipicamente utilizado pela Ciência dos Colóides, que consiste em apontar um laser em direção aos béquers contendo as suspensões obtidas, conforme pode ser visto na Figura 6. Esta análise foi realizada por alguns autores com o intuito de investigar o Efeito Tyndall, e confirmar a natureza coloidal das dispersões de óxido de grafeno (CHEN *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2008; QIU *et al.*, 2010).

Figura 6 – Testes para verificação do Efeito Tyndall num béquer contendo (A) suspensão do óxido obtida pela reação usando KMnO_4 ; (B) água.



(A)



(B)

Fonte: a autora

Conforme pode ser observado na Figura 6 (A), o laser incide na solução deixando um “rastros” de luz como resultado da dispersão da luz, fenômeno que não se observa na Figura 6 (B), onde há apenas água destilada no béquer. Essa dispersão é feita pelas próprias partículas em suspensão, e ocorre pelo fato do tamanho delas ser da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação visível, entre 1 e 1000 nm (LI *et al.*, 2008).

Os resultados dos testes de adsorção com o corante Azul de Metileno (AM) para as amostras de OG produzidas com permanganato sob diferentes condições são dados na Tabela 7 a seguir:

Tabela 7 – Resultados dos testes de adsorção com azul de metileno para as amostras de OG produzidas com KMnO_4 expressos em termos de percentual de remoção.

Amostras	% Remoção AM a 20 mg.L ⁻¹	% Remoção AM a 50 mg.L ⁻¹
Grafite	30,40	-
OG1	93,95	89,66
OG2	97,73	95,73
OG15	99,25	99,15

Como pode ser observado na Tabela 7, a amostra OG23 não foi incluída nos resultados, uma vez que esta não pôde sequer ter sua produção finalizada. Ao se reduzir o volume total do líquido (neste caso, H_2SO_4 P. A.) de 25 para 23 mL no meio reacional, percebeu-se que o sistema ficava impossível de ser homogeneizado, devido à considerável elevação na viscosidade do sistema durante a reação, forçando a mesma a ser interrompida antes mesmo de se completarem as 6 horas.

Em relação as demais amostras, percebe-se que no geral, todas apresentaram percentuais de remoção de AM muito próximos, ou até mesmo acima de 90%, tanto para os testes com a solução do corante a 20 mg.L⁻¹ quanto para a solução de AM a 50 mg.L⁻¹. Neste caso, a amostra que apresentou melhor resultado foi a OG15, onde se observaram percentuais de remoção acima de 99% para ambas as concentrações de corante avaliadas. Por outro lado, fazendo-se o mesmo teste com o grafite em pó, para 20 mg.L⁻¹ do corante, observou-se que o percentual de remoção foi de apenas 30%.

Os resultados dos testes realizados com os oxidantes alternativos – percarbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$) e ferrato de sódio (Na_2FeO_4) – os resultados dos testes de adsorção com AM estão apresentados na Tabela 8.

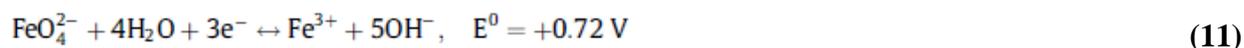
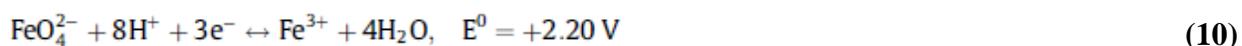
Tabela 8 - Resultados dos testes de adsorção com AM expressos em termos de percentual de remoção para as amostras de OG produzidas com ferrato e percarbonato de sódio.

Amostras	% Remoção AM a 20 mg.L ⁻¹
OG Perc 1	31,84
OG Perc 2	8,95
OG Ferrato 1	84,08
OG Ferrato 2	27,91
OG Ferrato 3	61,66

Como pode ser observado, ambas as amostras preparadas utilizando percarbonato de sódio como oxidante apresentaram percentuais de remoção do corante similares ou até menores do que o do próprio grafite. Isto pode ter ocorrido pelo fato do percarbonato ser um oxidante que vai liberando peróxido lentamente no meio aquoso. Como no caso da amostra OG Perc 1, a reação se processou em meio de H_2SO_4 P.A., isto pode ter influenciado na ação do oxidante. Já no caso da segunda amostra (OG Perc 2), a reação ocorreu em meio aquoso, o que favoreceria o processo oxidativo com o percarbonato. Entretanto, para que a oxidação do grafite ocorra, além de um oxidante forte, é necessário que o meio reacional seja extremamente enérgico, o que não ocorre no segundo caso.

Em relação aos experimentos utilizando o ferrato como oxidante, percebe-se que a amostra produzida em meio ácido apresentou percentual de remoção baixo, próximo ao do grafite em pó. Apesar do ferrato apresentar melhor desempenho como oxidante em meio ácido, já que seu poder de oxidação é maior do que os oxidantes comuns, tais como permanganato e peróxido de hidrogênio, o mesmo também degrada muito mais rápido devido a sua instabilidade em pH mais baixos. Isso pode ter feito com que o oxidante tenha se degradado sem ter dado tempo para que a oxidação do grafite (que costuma ser um processo demorado) tenha ocorrido (SOFER *et al.*, 2016).

Já as outras duas amostras produzidas em meio alcalino utilizando ferrato, apresentaram percentuais de remoção de AM acima de 60%, chegando a 84% na primeira amostra. Apesar dos resultados aparentemente satisfatórios, a remoção pode ter ocorrido por meio da precipitação do corante devido à presença de Fe^{3+} (agente coagulante) remanescente no meio e não devido à formação de OG, uma vez que em meio básico, o potencial oxidativo do ferrato cai significativamente. As Equações 10 e 11 a seguir mostram potenciais de redução referentes às reações do ferrato em soluções ácidas e alcalinas, respectivamente (ZHANG *et al.*, 2012).



Em um recente estudo conduzido por Sofer *et al.* (2016), a inadequação do uso de ferrato (VI) para a oxidação do grafite foi de fato constatada, devido à sua elevada instabilidade em um ambiente ácido, o que acaba levando à sua rápida degradação, e por outro lado, ao seu baixo poder de oxidação em ambientes neutros e alcalinos.

Assim sendo, deu-se prosseguimento aos estudos da produção do óxido de grafeno utilizando apenas o permanganato de potássio como oxidante, variando-se no entanto, outras condições experimentais do processo de oxidação de forma sistemática, como será discutido a seguir.

4.1.2 Aplicação de técnicas de planejamento experimental fatorial na produção do óxido de grafeno

4.1.2.1 Aplicação do planejamento experimental fatorial 2^3 na produção do óxido de grafeno

A priori, foi montado um planejamento experimental 2^3 para avaliar as melhores condições de produção do óxido de grafeno, visando sua aplicação como adsorvente para a remoção de contaminantes em fase aquosa. Conforme apresentado na metodologia, as variáveis analisadas foram o tempo de reação, o tempo de ultrassom e a proporção volume de H_2SO_4 : volume de H_2O . Já a variável de resposta avaliada foi o percentual de remoção do corante azul de metileno em solução a 20 mg.L^{-1} . Os resultados do planejamento são apresentados na Tabela 9 a seguir, onde as repetições de cada experimento são dadas entre parênteses:

Tabela 9 - Matriz completa do planejamento fatorial 2^3 apresentando os resultados para a produção do OG pelo método de Hummers modificado

Ensaio	Tempo de Sonicação	Tempo de reação	Vol. H_2SO_4 : Vol. H_2O	% Remoção AM
01	-	-	-	40,02 (45,74)
02	+	-	-	67,15 (39,44)
03	-	+	-	63,23 (55,68)
04	+	+	-	75,33 (55,45)
05	-	-	+	63,40 (69,21)
06	+	-	+	71,90 (52,23)
07	-	+	+	58,78 (48,16)
08	+	+	+	72,49 (71,16)
PC	0	0	0	71,16 (49,36) (68,81)

Como pode ser observado pelos resultados da tabela, os valores obtidos para uma duplicata e outra, no geral, foram bastante discrepantes entre si. Tal fato sugere que pode haver

alguma outra variável aleatória influenciando de forma significativa no processo produtivo do material ou no processo adsorptivo, conduzido para a obtenção da variável de resposta. Além disso, os percentuais de remoção estão bem aquém dos apresentados na literatura para a adsorção do corante AM na concentração utilizada durante os testes (20 mg.L^{-1}) em óxido de grafeno (YANG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2013).

Supõe-se que neste caso, como os óxidos obtidos não ficaram muito solúveis em água (óxidos de grafite e grafeno tem por característica serem solúveis em água), o tamanho das partículas de óxido que não se solubilizaram por completo durante a adsorção podem ter influenciado no processo de forma significativa. A fim de eliminar tal problema, decidiu-se repetir os experimentos, desta vez por meio de um planejamento 2^2 ao invés do 2^3 , devido ao tempo (cada amostra demoravam cerca de 2 dias para ser produzida), além também dos gastos com reagentes para realizar um maior número de experimentos.

Nos novos experimentos, a etapa de secagem foi retirada do processo e decidiu-se utilizar o OG na forma de uma suspensão aquosa (YANG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2013; PENG *et al.*, 2016), utilizando para os testes um volume fixo de 1 mL de OG para 25 mL da solução de azul de metileno.

Durante os experimentos percebeu-se que o volume de H_2SO_4 visivelmente influenciava de forma significativa no processo. Observou-se que quanto menor o volume de H_2SO_4 pior era a qualidade do produto obtido, já que o meio se tornava menos energético, impossibilitando até mesmo em alguns casos da reação acontecer. Ao usar o menor volume de ácido não se observou a mudança de coloração para amarelo brilhante ao final da reação, nem a formação da suspensão amarronzada característica de suspensões de óxido de grafeno. Assim, optou-se por repetir os experimentos mantendo essa variável constante (25 mL do ácido). Foi feito então o estudo variando-se apenas o tempo de reação e o tempo de ultrassom.

4.1.2.2 Aplicação do planejamento experimental fatorial 2^2 na produção do óxido de grafeno

Montou-se então outro planejamento experimental 2^2 para avaliar as melhores condições de produção do óxido de grafeno. Neste caso, as variáveis analisadas foram o tempo de reação e tempo de ultrassom e a variável resposta avaliada foi o percentual de remoção do corante azul de metileno em soluções a 50 e a 100 mg.L^{-1} do corante.

Para todos os experimentos realizados nesta etapa, foi possível verificar durante as lavagens, a formação da suspensão coloidal marrom característica dos óxidos de grafite e grafeno, conforme pode ser visto na fotografia apresentada na Figura 7.

Figura 7 – Fotografia do tubo contendo a suspensão de OG.



Fonte: a autora

Como os resultados dos percentuais de remoção para a solução do corante a 50 mg.L^{-1} foram todos acima de 99%, foram analisados apenas os resultados obtidos dos testes de adsorção para a concentração do AM a 100 mg.L^{-1} . Os resultados deste planejamento são apresentados na Tabela 10 a seguir, onde as repetições dos pontos são dadas entre parênteses:

Tabela 10 - Matriz completa do planejamento fatorial 2^2 apresentando os resultados para a produção do OG pelo método de Hummers modificado

Ensaio	Tempo de Sonicação	Tempo de reação	% Remoção AM (100 mg.L ⁻¹)
01	-	-	99,27 (99,35)
02	+	-	97,14 (97,21)
03	-	+	98,63 (98,94)
04	+	+	97,30 (97,14)
PC	0	0	98,31 (98,39) (98,58)

Vale salientar que não foram utilizadas concentrações acima de 100 mg.L⁻¹ do corante durante estes testes devido às limitações do equipamento utilizado para a leitura das concentrações de azul de metileno.

Pela análise da Tabela 10, é possível observar que a maior eficiência na remoção do corante AM pelo processo de adsorção utilizando OG como adsorvente, foi obtida no experimento com ambas as variáveis: tempo de reação e tempo de sonicação na produção do OG, em seus níveis inferiores (experimento 01). Neste caso, obteve-se uma concentração final média de AM igual a 0,63 mg.L⁻¹, o que equivale a uma remoção percentual média de 99,31% na concentração do corante em meio aquoso.

Já a menor eficiência na remoção do corante foi obtida no experimento 02, em que a variável tempo de reação encontra-se no seu nível mais baixo e o tempo de ultrassom em seu nível superior. Neste caso, obteve-se uma concentração final média de AM igual a 2,57 mg.L⁻¹, o que equivale a uma remoção percentual média de 97,17% do corante em meio aquoso.

Utilizando o software Statistica, foi possível então obter a tabela dos efeitos, dada a seguir.

Tabela 11 – Tabela dos efeitos das variáveis estudadas durante o planejamento experimental 2² para a produção de OG.

Efeitos	Estimativa	± Intervalo de confiança
Média global	98,12	± 0,11
<i>Efeitos principais</i>		
Tempo de ultrassom	-1,85	± 0,23
Tempo de reação	-0,24	± 0,23
<i>Efeito de interação de 2 fatores</i>		
t ultrassom x t reação	0,28	± 0,23

Analisando a tabela dos efeitos, tem-se que a média global referente ao percentual de remoção do corante AM foi de aproximadamente 98%. Além disso, ao se observar a estimativa dos efeitos e seus respectivos intervalos de confiança, percebe-se que todos os efeitos estudados – tanto os principais quanto o de interação – são significativos estatisticamente a 95% de confiança.

Como foram produzidas amostras referentes ao ponto central durante o planejamento, também procedeu-se com o teste de curvatura, onde se constatou que há a presença de curvatura estatisticamente significativa a 95% de confiança. Neste caso, tem-se que os pontos centrais provavelmente encontram-se distantes da linha que une as médias dos valores extremos, o que sugere uma relação curva (não-linear) (MINITAB INC, 2017).

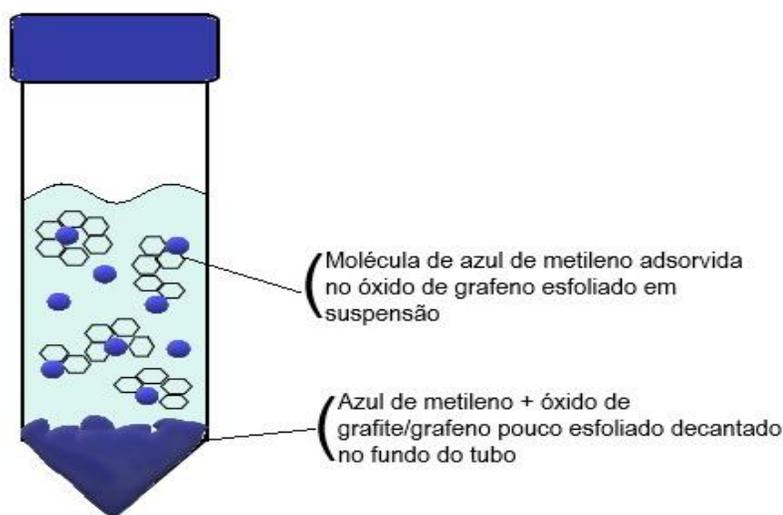
É possível notar ainda pela tabela dos efeitos que tanto o tempo de reação quanto o tempo de ultrassom apresentam efeitos negativos sobre o processo, de modo que quanto maior os tempos de reação e de ultrassom durante a produção do OG, menor o percentual de remoção do corante durante os testes de adsorção com o material produzido.

Neste caso, tem-se que ao comparar os efeitos estatisticamente significativos entre si, o efeito do tempo de ultrassom no processo é o que mais se evidencia. De acordo com a literatura, o principal objetivo do uso de ultrassom na obtenção do OG seria aplicar forças de cisalhamento para destruir as interações de Van der Waals existentes entre as folhas, quebrando o floco de óxido de grafite. Além disso, a cavitação de bolhas devido ao ultrassom aceleraria a introdução de grupos funcionais oxigenados no grafite expandido (SHAMAILA *et al.*, 2016).

Apesar de na literatura o ultrassom ser utilizado por vários autores durante a produção do óxido de grafeno com a finalidade de propiciar e facilitar a produção de um óxido mais esfoliado e de melhor qualidade (ZHANG *et al.*, 2010), para a aplicação proposta neste estudo, a etapa do banho de ultrassom prejudicaria o processo de remoção do corante.

Uma possível explicação para esse fato estaria na dificuldade de separação do OG mais esfoliado e estável presente na solução aquosa. Ou seja, uma vez que o ultrassom propicia a obtenção de um OG mais esfoliado, frente à baixa velocidade de centrifugação utilizada para a separação do adsorvente (YANG *et al.*, 2011), mesmo que o OG mais esfoliado tenha adsorvido grande quantidade do corante, como parte dele não conseguiu ser separado por ele ser mais estável, este ainda permaneceria juntamente com o corante suspenso no meio aquoso, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Ilustração do comportamento do sistema OG+AM em suspensão aquosa após a centrifugação

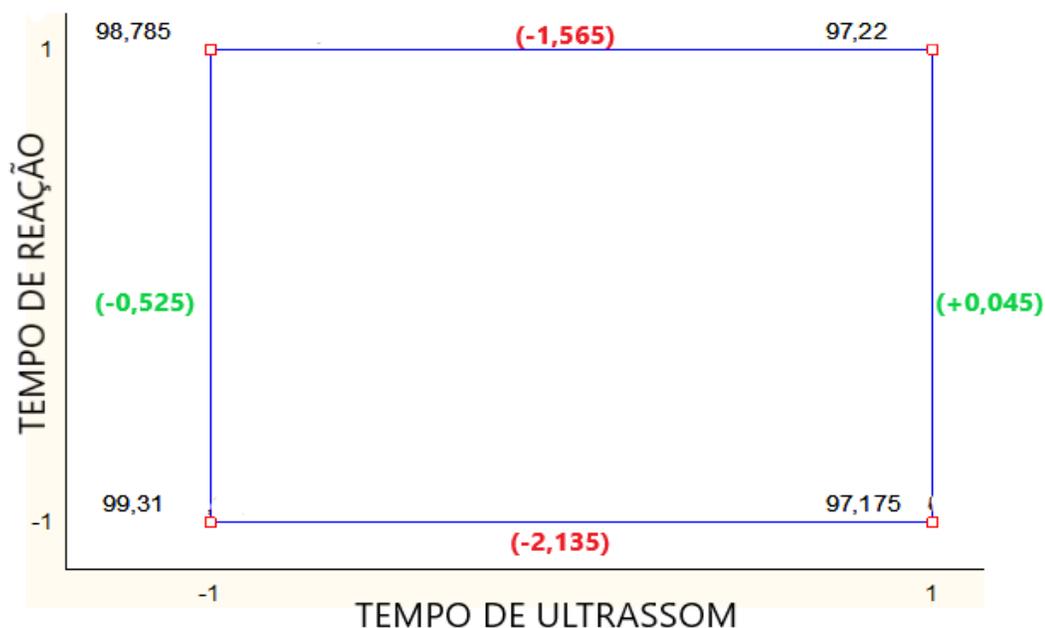


Fonte: a autora

No caso do óxido menos esfoliado que não passou pela etapa de ultrassom, mesmo que este venha a adsorver uma menor quantidade do corante, o processo de remoção seria facilitado pela menor estabilidade do material e conseqüentemente pela maior facilidade de separação do mesmo em meio aquoso.

Retomando a análise da tabela dos efeitos, como o efeito de interação também foi significativo, faz-se necessária então a realização da interpretação conjunta dos dados, conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Gráfico da interpretação conjunta dos dados obtidos no planejamento 2^2 .



Fonte: a autora

A Figura 9 serve para dar uma interpretação geométrica aos efeitos calculados, onde o planejamento experimental é representado em um sistema cartesiano, com um eixo para cada fator. Como foram dois fatores estudados, o espaço definido por eles é dado pelo retângulo visto na Figura 9 (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 1996).

Pela análise do retângulo, é possível notar que tanto no nível inferior quanto no superior da variável tempo de reação, ao se aumentar o tempo de ultrassom, há reduções significativas no percentual de remoção do corante, especialmente quando a variável tempo de reação é mantida fixa em seu nível inferior. Neste caso especificamente, ao caminhar do nível (- -) para o (+ -), a remoção cai de 99,31 para 97,17%.

Já ao se manter fixos os níveis inferior e superior da variável tempo de ultrassom, observa-se uma pequena diminuição no percentual de remoção ao se caminhar de (- -) para (- +).

Entretanto, ao ir de (+ -) para (+ +), observa-se um pequeno aumento do percentual de remoção do corante. Muito embora, comparado ao efeito do tempo de ultrassom, o efeito que a variável tempo de reação tem no sistema é bem menor. Logo, pode-se afirmar que o efeito da variável tempo de ultrassom é o mais significativo dentre todos, sendo este quem governa o processo de uma forma geral.

Assim, com base nos resultados do planejamento, optou-se por utilizar no presente estudo a amostra de OG produzida com KMnO_4 como oxidante, durante 3 horas de reação e sem a etapa do banho de ultrassom. Como dentro do intervalo analisado essas condições correspondem à situação (- -), que seria também a mais econômica do ponto de vista da produção em larga escala, já que possui uma etapa a menos (isto é, sem banho de ultrassom) e o menor tempo de reação de oxidação, decidiu-se por não seguir com o estudo da otimização e modelagem estatística dos dados. Além disso, nessas condições, o percentual de remoção do corante após a adsorção foi superior a 99%, sendo já considerado bastante satisfatório para a aplicação na qual o material se destina.

4.1.3 Produção do óxido de grafeno utilizando solução de ácido sulfúrico e água

Como visto, a proporção “volume de H_2SO_4 : volume H_2O ” influencia de forma significativa no processo, de modo que quanto menor o volume de H_2SO_4 pior a qualidade do produto obtido, já que o meio se torna menos enérgico para que a oxidação do grafite ocorra.

Entretanto, conseguir diminuir o volume de ácido sulfúrico utilizado durante a síntese é uma proposta interessante, uma vez que este além de ser um reagente caro, também é altamente corrosivo e perigoso para a saúde humana. Desta forma, foi proposta a realização do teste para a produção de OG utilizando a proporção de 23 ml de H_2SO_4 : 2 ml de H_2O , sob as melhores condições obtidas a partir do planejamento experimental – 3 horas de reação e sem ultrassom. Várias versões do método de Hummers existentes na literatura utilizam 23 mL do ácido sulfúrico durante a síntese, ou este mesmo volume com uma mistura de ácidos (PENG *et al.*, 2016 a, b).

Em relação ao produto obtido, observou-se que este se apresentou de forma bastante semelhante ao produzido sob as mesmas condições, mas com 25 mL de H₂SO₄ P.A., formando o precipitado amarronzado durante as lavagens. A Tabela 12 mostra os resultados do teste de adsorção com o azul de metileno a 50 e 100 mg.L⁻¹ utilizando o OG produzido com a dosagem reduzida do ácido (amostra OG0123), comparando com os resultados para a amostra produzida sob as mesmas condições com ácido P.A (amostra OG0125).

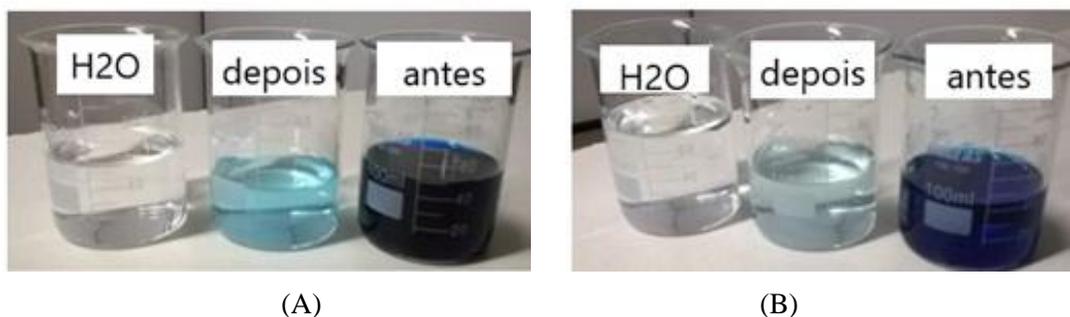
Tabela 12 – Resultados do teste de adsorção com AM utilizando o OG produzido com dosagem reduzida de ácido e o OG produzido com H₂SO₄ P.A.

Amostra	% remoção AM a 50 mg.L ⁻¹	% remoção AM a 100 mg.L ⁻¹
OG 01 23	99,58	98,75
OG 01 25	99,56	99,31

Como pode ser visto nos resultados da Tabela 12, tanto nos testes com o AM a 50 mg.L⁻¹ quanto nos testes a 100 mg.L⁻¹, os resultados dos percentuais de remoção foram bastante parecidos entre as duas amostras, o que leva a crer que a redução no volume do ácido proposta pode ser uma boa alternativa para a produção de OG aplicado como adsorvente. Isso especialmente se for considerada uma produção em larga escala, já que os volumes de reagentes utilizados seriam bem maiores e a pequena redução na quantidade de ácido utilizado em escala laboratorial pode ter um grande impacto numa produção em escala industrial.

A Figura 10 a seguir mostra fotografias comparando o antes e depois dos testes de adsorção com o corante a 100 mg.L⁻¹ para ambas as amostras de OG avaliadas.

Figura 10 – Fotografias de antes e depois dos testes de adsorção com o corante para (A) a amostra OG0123 e (B) a amostra OG0125.



Fonte: a autora

Conforme pode ser visto, as fotografias mostram diretamente a descoloração bem sucedida do AM para as duas amostras de OG analisadas. Nas concentrações iniciais de AM de 100 mg.L^{-1} , a solução descolorida é praticamente transparente e quase incolor para a amostra OG0125. Em referência à água destilada, apenas a coloração azul bastante clara é reconhecida nas soluções após a adsorção em ambos os casos. Em contraste, a solução do corante a 100 mg.L^{-1} é bastante escura e não transparente.

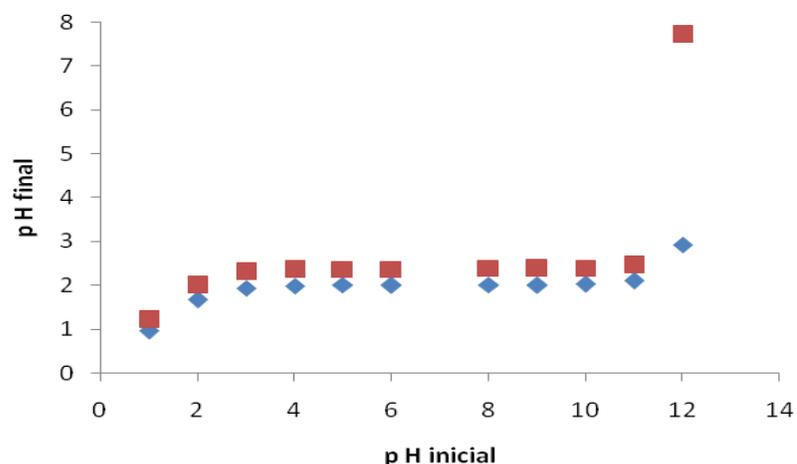
Corroborando com os resultados apresentados na Tabela 12, a solução obtida após a adsorção utilizando a amostra OG0125 apresenta coloração um pouco mais clara (Figura 10 B) comparada à outra solução obtida após a adsorção utilizando a amostra OG0123 (Figura 10 A).

4.2 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS

4.2.1 Determinação do ponto de carga zero dos materiais

Os resultados dos testes de ponto de carga zero para as amostras OG0123 e OG0125 são dados na Tabela A1 no Apêndice A. A partir dos dados da tabela, foi então possível se obter o gráfico de Ponto de Carga Zero (PCZ) referente aos materiais estudados, conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Gráfico pH inicial vs. pH final das soluções para o estudo do PCZ das amostras ■ OG0125 e ◆ OG0123



Fonte: a autora

A partir dos dados da Tabela A1 e da análise do gráfico da Figura 11, foi possível calcular o ponto de carga zero fazendo-se uma média aritmética dos pontos em que o pH final se mantém constante. Neste caso, para a amostra OG0123 o ponto de carga zero foi de aproximadamente 2,01 e para a amostra OG0125 foi de aproximadamente 2,38. No gráfico, de fato é possível observar a formação do platô bem definido para ambas as amostras para valor de pH final em torno de 2.

Por definição, PCZ corresponde ao ponto que o pH se mantém constante, após o sistema ter atingido o equilíbrio. Assim, quando o adsorvente entra em contato com uma solução apresentando pH abaixo do PCZ, sua superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Em soluções aquosas com um pH mais elevado do que o PCZ, entretanto, a superfície é carregada negativamente, tendendo a adsorver preferencialmente cátions. Neste último caso, os adsorventes são melhores para a remoção de compostos catiônicos, como é o caso do azul de metileno (FREITAS *et al.*, 2015).

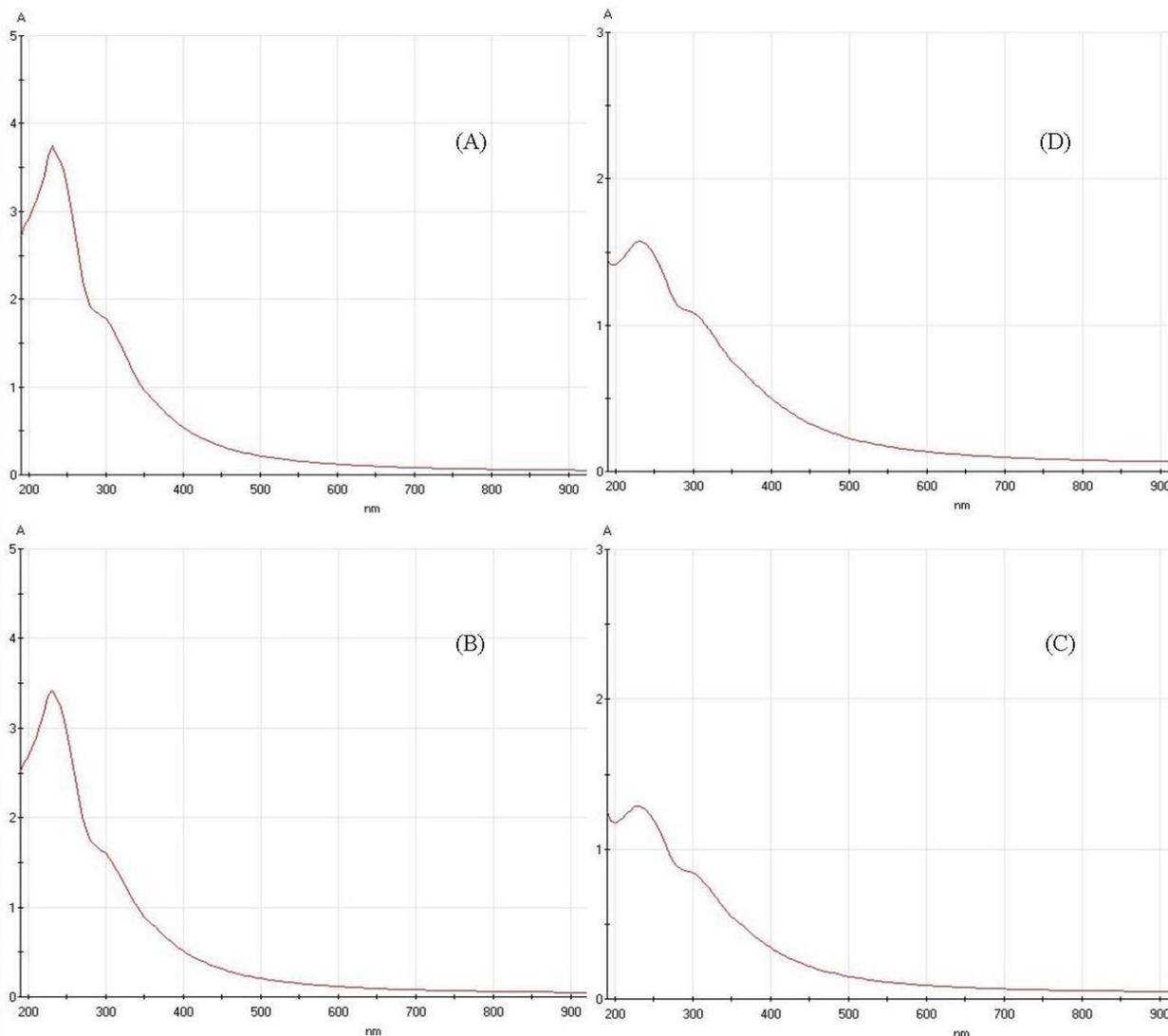
Logo, para a situação estudada, para ambas as amostras de OG, a adsorção de cátions é favorecida para pH acima de 2, a partir de onde o material se encontra com sua superfície carregada negativamente. De acordo com um recente trabalho conduzido por Peng *et al.* (2016), para os ensaios de medição de potencial zeta realizados em uma determinada amostra de OG, concluiu-se que a superfície do material se encontrava carregada negativamente para valores de pH na faixa de 2 a 12.

Outro estudo recente conduzido por Wu *et al.* (2014) também mostra um valor de PCZ obtido por meio da medição do potencial zeta de um nano material de grafeno (óxido de grafeno funcionalizado com ramnolípídeo) bastante baixo, em torno de 3,4.

4.2.2 Caracterização utilizando espectrofotometria UV-Visível

Os resultados da espectroscopia de absorção UV-visível das amostras de OG em solução aquosa são dados pelos gráficos da Figura 12.

Figura 12 – Resultados da espectroscopia de absorção UV-visível das amostras de OG em solução aquosa



Fonte: a autora

De acordo com os gráficos apresentados na Figura 12, de uma forma geral os picos de absorção de OG apareceram em torno de 250 nm, o que corresponderia às transições π - π^* dos anéis aromáticos conjugados. Tais picos ainda se estenderiam bem para a região do infravermelho próximo. Enquanto isso, um segundo pico menor, perto de 300 nm, seria atribuído as transições $n \rightarrow \pi^*$ de ligações C=O (PENG *et al.*, 2015 a, 2015 b).

De acordo com Pattammattel e Kumar (2017), as folhas de grafeno e de OG interagem com radiação de 200-800 nm tanto pela absorção quanto pela dispersão, sendo a espectroscopia

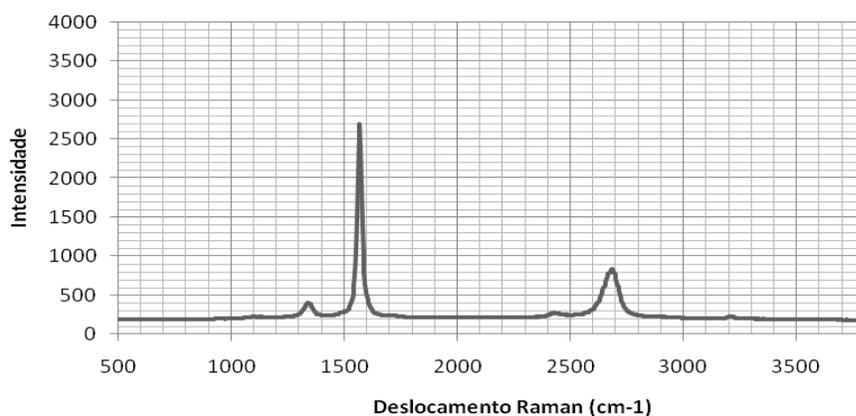
UV-vis amplamente utilizada para caracterizar dispersões de grafeno na fase líquida. O pico de absorção principal geralmente é de cerca de 260 nm, que é devido às transições π - π^* dos anéis aromáticos conjugados e também o óxido de grafeno quimicamente oxidado mostra um pico muito mais amplo na região UV devido à sobreposição do π - π^* e $n \rightarrow \pi^*$ transições, como também pode ser observado no presente estudo.

Comparando os 4 gráficos obtidos entre si, é possível notar que os gráficos D e C (amostras OG0125 e OG0123 respectivamente) apresentam picos de absorbância menores comparados aos dos gráficos A e B, cujas amostras foram produzidas com auxílio do ultrassom. Ou seja, as amostras produzidas com ultrassom apresentam concentração de OG em suspensão maior do que aquelas que não passaram por este processo. Isso mais uma vez reforça a idéia de que de fato o ultrassom contribui fortemente para uma maior esfoliação do óxido obtido, fazendo com que sua concentração no meio aumente significativamente, obtendo-se um óxido de espessura menor, mais puro e mais estável (MEHL *et al.*, 2014).

4.2.3 Caracterização utilizando espectroscopia Raman

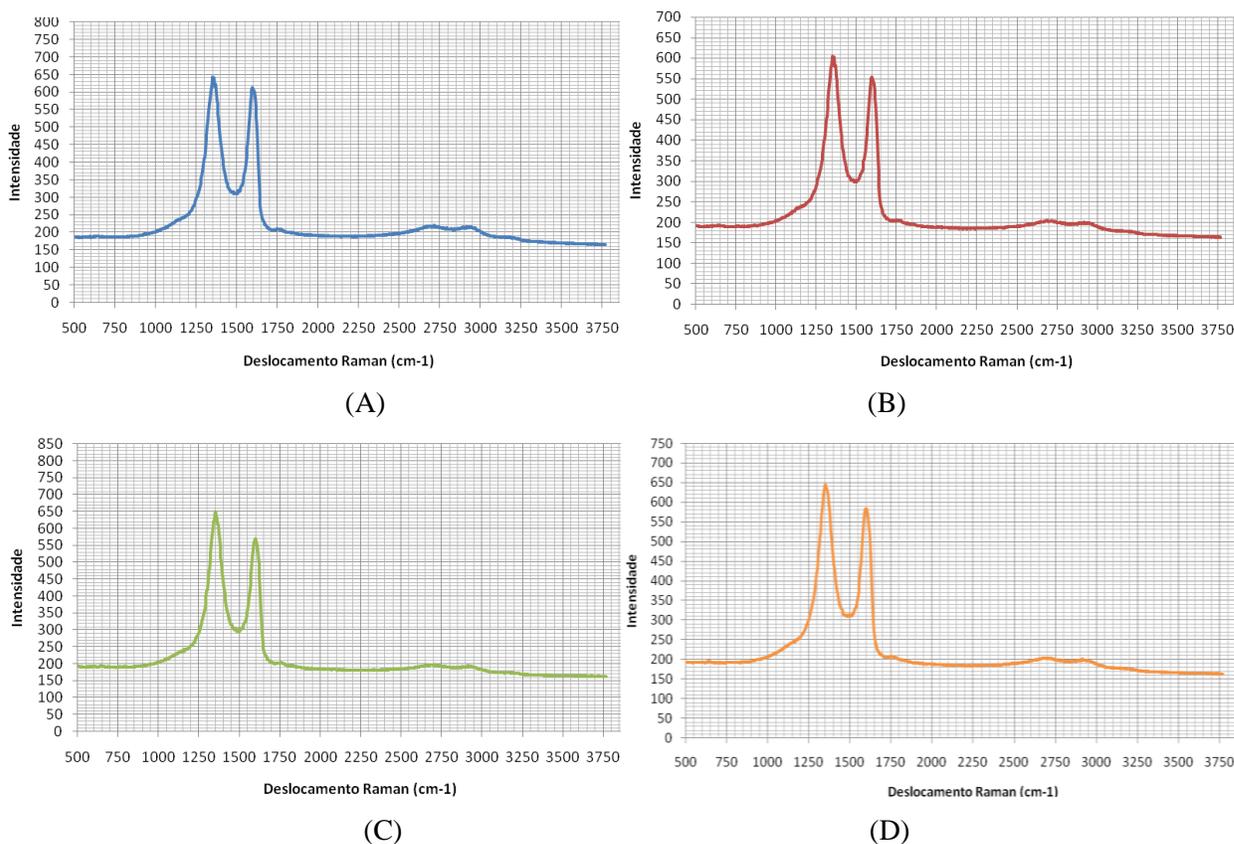
O espectro de Raman do grafite em pó utilizado durante as sínteses, assim como os espectros das amostras OG produzidas são apresentados nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

Figura 13 - Espectro Raman do grafite em pó utilizado durante a síntese das amostras de OG.



Fonte: a autora

Figura 14 - Espectros Raman das amostras OG0123(A), OG0125(B), OG0225(C) e OG0425(D).



Fonte: a autora

Como pode ser observado nos gráficos, a banda G a 1580 cm^{-1} , relacionada aos átomos de carbono sp^2 , está presente tanto nas amostras OG, quanto no espectro do grafite. Já a banda D a 1350 cm^{-1} está presente nas amostras OG, e está relacionada aos defeitos nas folhas do óxido (grupos funcionais, efeitos de borda, vacâncias, entre outros). Observa-se que após a oxidação do grafite houve um aumento significativo na intensidade da banda D em todas as amostras analisadas (MEHL *et al.*, 2014). A proporção das intensidades da banda D para a banda G (I_D / I_G) é normalmente utilizada para avaliar o distúrbio de rede dos derivados de grafite, bem como a estrutura do tamanho cristalino (L_a). O valor de L_a pode ser estimado dividindo-se o número 44 pela relação I_D / I_G .

Para as amostras avaliadas, os valores da relação I_D / I_G , bem como os valores de L_a são dados pela Tabela 13.

Tabela 13 – Dados referentes à análise de espectroscopia Raman.

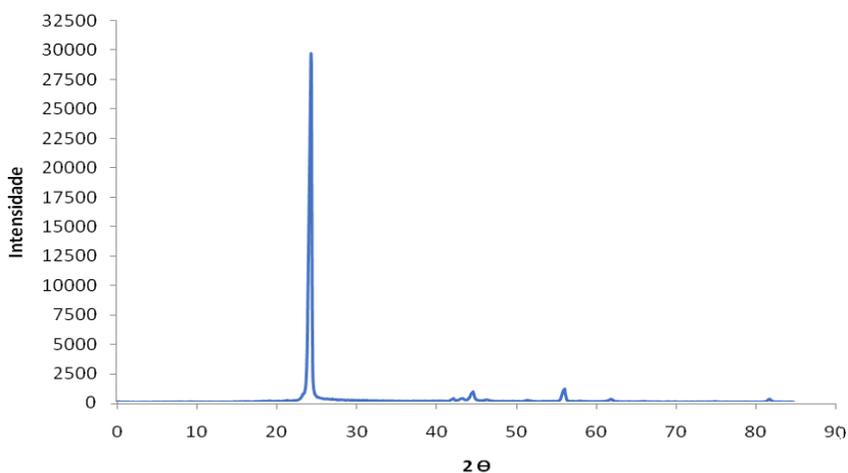
Amostra	I_D/I_G	La
OG0123	1,05	41,90
OG0125	1,09	40,37
OG0225	1,06	41,51
OG0425	1,10	40,00

Analisando os valores obtidos na tabela, tem-se que a seqüência do grau de defeito foi OG0425 > OG0125 > OG0225 > OG0123, com o tamanho do domínio sp^2 diminuindo gradualmente de OG0123 para OG0425. Isso também indica que quanto maior o grau de oxidação, maior o defeito nas folhas de OG (Peng *et al.*, 2016 a, b). Comparando com trabalhos anteriores, os resultados aqui estão de acordo com os de Peng *et al.* (2016 a, b), e também com os obtidos por Mehl *et al.* (2014). Em geral, todas essas informações fornecem evidências de que a modificação proposta para o método Hummers utilizada neste trabalho realmente leva à produção de nanomateriais de grafeno.

4.2.4 Caracterização utilizando Difração de Raios X

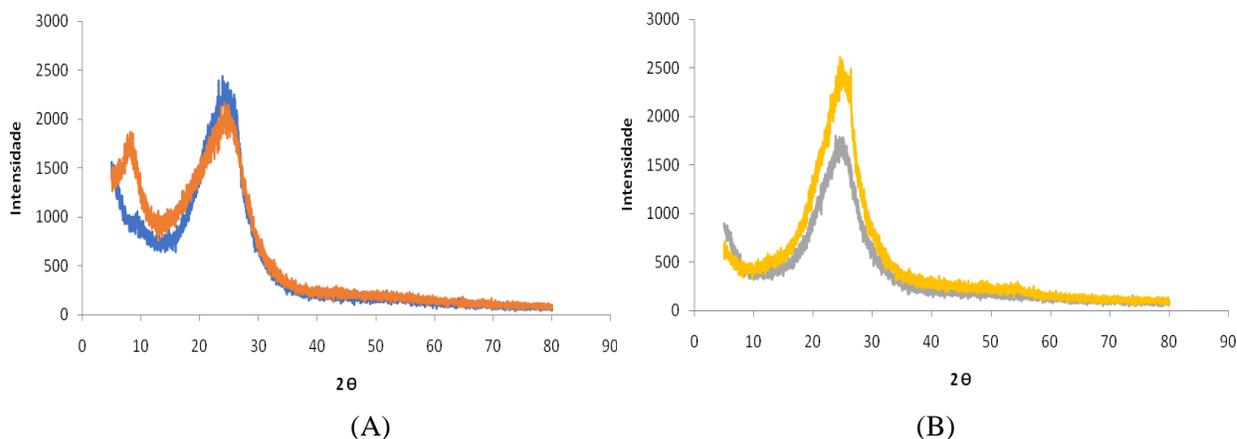
Os espectros de DRX do grafite em pó utilizado durante as sínteses, bem como os espectros das amostras de OG produzidas são apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15 – Espectro de DRX da amostra do grafite utilizado durante as sínteses dos materiais.



Fonte: a autora

Figura 16 - Espectros DRX das amostras (A) -OG0425 e -OG0225; (B) -OG0123 e -OG0125.



Fonte: a autora

Comparando-se os espectros das Figuras 15 e 16, nota-se que houve uma diminuição bastante significativa nas intensidades das bandas dos picos localizados próximos a $2\theta = 25^\circ$, tanto na amostra de grafite, quanto nas amostras de OG; além de um alargamento das bandas nas amostras de OG. Neste caso, as intensidades caem consideravelmente de 30000 na amostra de grafite, para em torno de 2500 a 3000 nas amostras de OG.

Normalmente, amostras de OG apresentam picos de difração característicos a $2\theta = 11^\circ$, enquanto que nas do óxido reduzido tem-se $2\theta = 25^\circ$. Desconfia-se, no entanto, que possa ter ocorrido redução térmica das amostras de OG produzidas durante a etapa de secagem, necessária para posterior leitura de DRX. De acordo com Peng *et al.* (2016), as amostras de OG reduzidos apresentam um largo pico de difração centrados em $2\theta = 25^\circ$, correspondendo a um espaçamento entre camadas de 0,36 nm, e isto se deve ao fato de ocorrer o re-empilhamento das camadas de grafeno. O espaçamento entre as camadas do OG reduzido próximo ao do grafite inicial e o desaparecimento do pico em $2\theta = 11^\circ$ indicam que os grupamentos oxigenados foram removidos durante a redução.

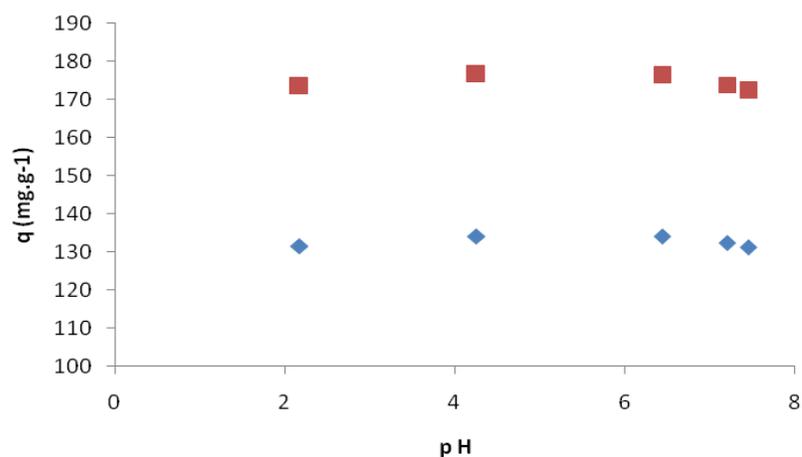
4.3 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIO AQUOSO

4.3.1 Estudo da adsorção do corante Azul de Metileno em meio aquoso utilizando óxido de grafeno

4.3.1.1 Avaliação da variação do pH da solução na adsorção do corante Azul de Metileno

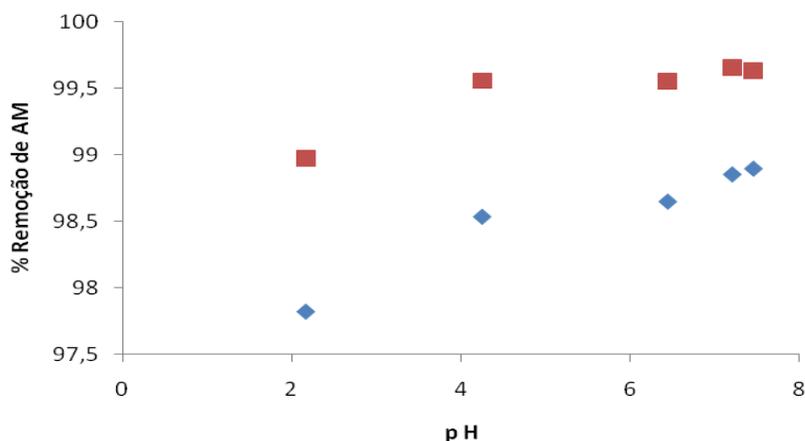
Os resultados referentes ao estudo da variação no pH da solução na adsorção do corante azul de metileno são dados nas Figuras 17 e 18, onde é possível ver a influência da variação do pH na capacidade adsortiva e no percentual de remoção, respectivamente. Os dados para a construção dos gráficos são dados na Tabela A2 do Apêndice A.

Figura 17 – pH da solução de corante vs. capacidade adsortiva para as amostras ■ OG0125 e ◆ OG0123.



Fonte: a autora

Figura 18 – pH da solução de corante vs. % de remoção do corante para as amostras ■ OG0125 e ◆ OG0123.



Fonte: a autora

Como pode ser observado nos gráficos das Figuras 17 e 18, analisando-se as capacidades adsorptivas, tem-se que estas permanecem praticamente constantes para ambas as amostras, quando se aumenta o pH dentro da faixa estudada. Comparando-se as duas amostras, tem-se que a OG0125 no geral apresenta resultados um pouco melhores do que a OG0123, embora ambas estejam muito próximas principalmente no que diz respeito ao percentual de remoção do corante. Ao se aumentar o pH da solução, aumenta-se o percentual de remoção do corante, principalmente quando se vai do pH 2 para o 4, a partir de onde este se mantém praticamente constante, tanto para a amostra OG0123 quanto para a OG0125.

Vale ressaltar que o valor de pH maior do que o apresentado no gráfico não foi incluído, frente a grande dificuldade de se filtrar as amostras a elevados pH após a adsorção. Isto se deve ao fato de que em pH elevados a suspensão de OG fica mais estável, o que torna bastante difícil a sua separação da fase aquosa. Logo, de acordo com os resultados, escolheu-se trabalhar com a solução de AM na faixa de pH entre 4 e 6, que seria a faixa de pH da água destilada, não havendo assim necessidade de ajuste de pH para a realização dos próximos testes – equilíbrio e cinética.

Segundo Yang *et al.* (2011), o pH regula a ionização do OG e AM. Por isso, este tem influência significativa no processo de adsorção. Geralmente, o OG adsorve mais AM a valores de pH mais elevados, entretanto, como visto, em pH mais elevados a separação do OG após adsorção fica comprometida. O pH dificilmente afeta a ionização de S-Cl de corante. Todavia,

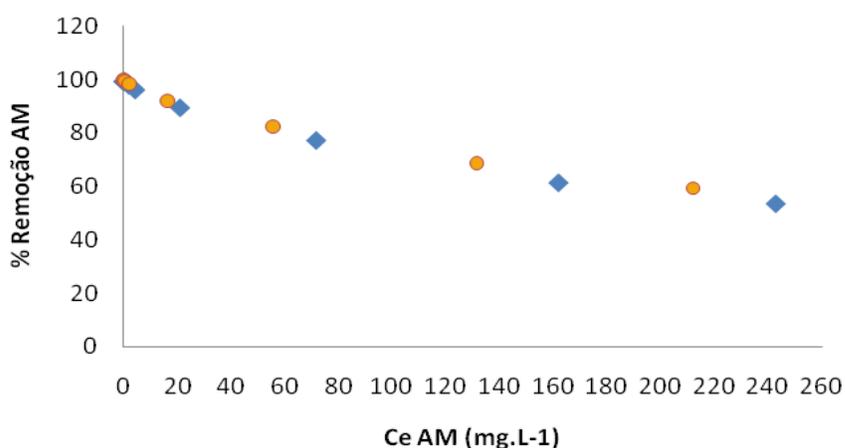
em pH maiores, o OG é ionizado e tem cargas mais negativas, o que aumentaria a interação eletrostática entre o óxido e o corante.

Essa ionização regulada pelo pH já foi refletida nos resultados dos testes de Potencial de Carga Zero, onde as amostras de OG mostraram elevado potencial negativo em valores elevados de pH.

4.3.1.2 Estudo de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno utilizando óxido de grafeno como adsorvente

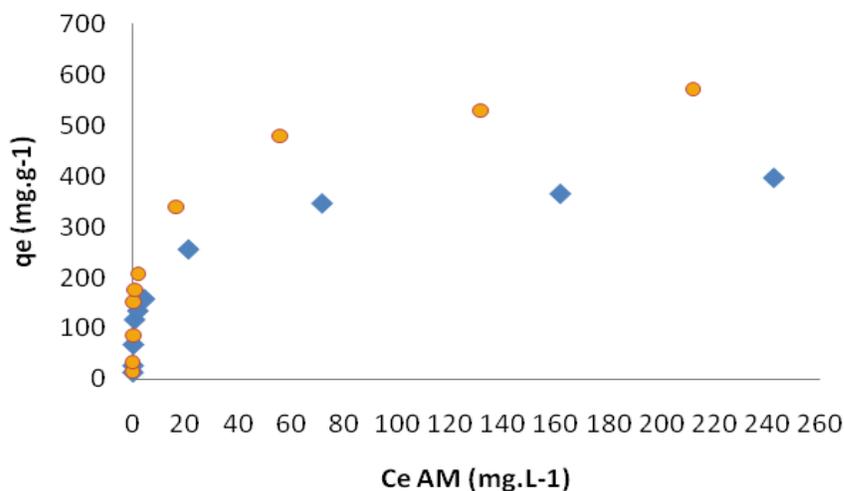
Os gráficos da variação do percentual de remoção com a o aumento da concentração do corante, bem como da variação da capacidade adsortiva com a o aumento da concentração do corante em solução aquosa (isoterma de adsorção), são mostrados nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

Figura 19 – Variação do percentual de remoção com a o aumento da concentração do corante no equilíbrio, para as amostras ● OG0125 e ◆ OG0123.



Fonte: a autora

Figura 20 – Isotermas de adsorção para as amostras ● OG0125 e ◆ OG0123.



Fonte: a autora

De acordo com o gráfico da Figura 19, é possível perceber que para ambas as amostras de OG, ocorre o decréscimo do percentual de remoção com o aumento da concentração do AM no meio, sendo esta diminuição mais acentuada para concentrações iniciais do corante superiores a 120 mg.L⁻¹. Até então, os percentuais se mantêm acima de 95%. Já no caso das isotermas (Figura 20), observa-se o comportamento oposto, já que para as duas amostras, tem-se o aumento da capacidade adsortiva do corante com o aumento da concentração de AM no meio. Observa-se o aumento mais acentuado até a concentração do equilíbrio próximas de 60 mg.L⁻¹ (OG0125) e 70mg.L⁻¹ (OG0123). Depois disso, as capacidades adsortivas vão se estabilizando, sendo os valores de q_e máximos obtidos experimentalmente iguais a 364,034 e 529,995 mg.g⁻¹ para as amostras OG0123 e OG0125, respectivamente.

Yang *et al.* (2011) encontraram resultados semelhantes aos apresentados nesta pesquisa, sob condições similares, para o estudo da adsorção do AM em óxido de grafeno, diferindo apenas a forma como o OG utilizado foi obtido. Em seu trabalho, os autores observaram que a valores de C_e baixos, as capacidades de adsorção aumentaram rapidamente. Os valores de q_e aumentam lentamente após C_e estar acima de 150 mg.L⁻¹, e para C_e próxima de 300 mg.L⁻¹, o valor de q_e obtido ultrapassou 700 mg.g⁻¹. Quando as concentrações iniciais de AM foram inferiores a 250 mg.L⁻¹, as eficiências de remoção foram superiores a 99%.

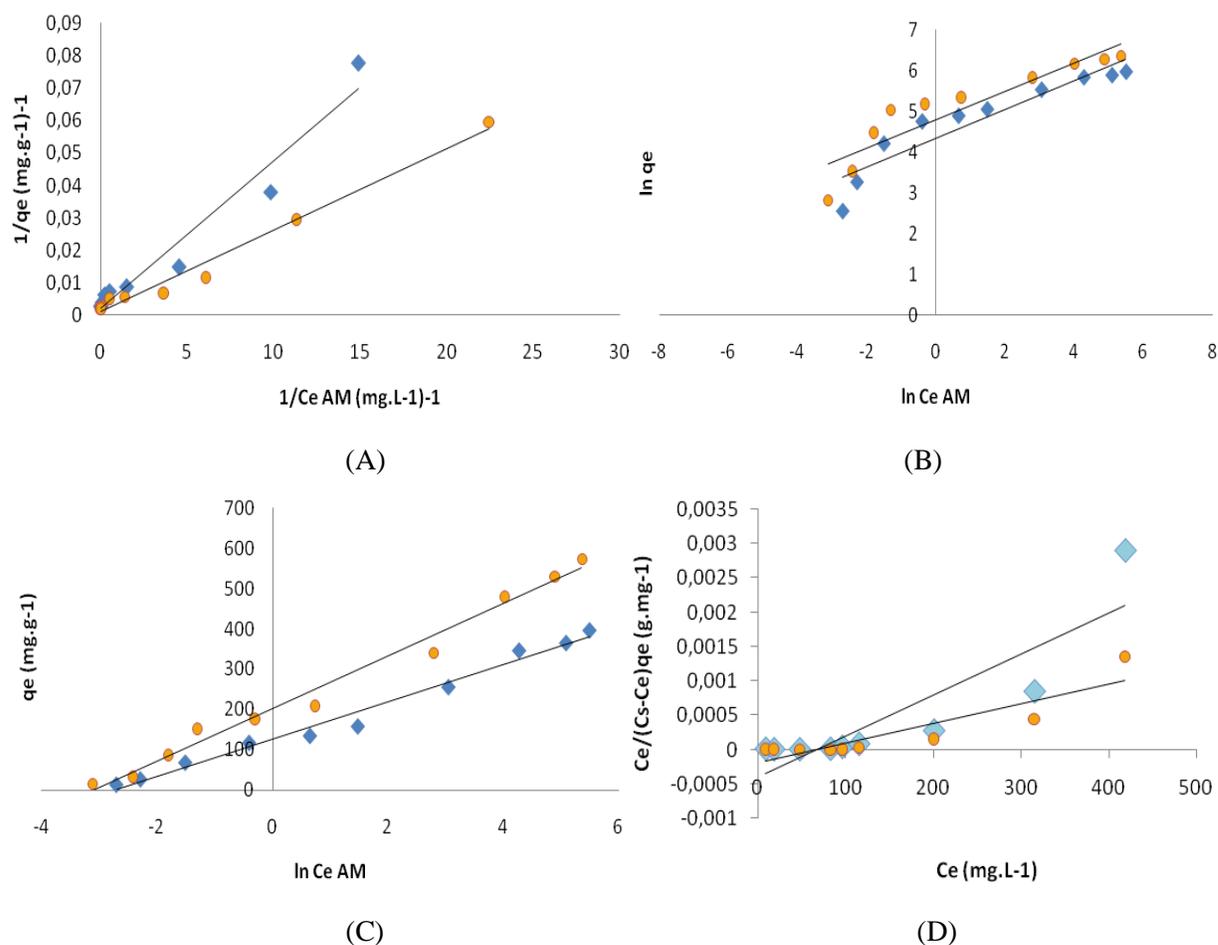
Comparando com o carvão ativado, Brum *et al.* (2008) avaliaram uso de resíduo de beneficiamento do café na preparação de carvão ativado, e constatou-se que a capacidade máxima de adsorção experimental para o AM foi de 188 mg.g^{-1} , comparável à do carvão ativado comercial ($232,6 \text{ mg.g}^{-1}$). Para o estudo de equilíbrio foram usadas soluções de AM a 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg L^{-1} . Além dos $q_{\text{máx}}$ referentes ao estudo com os carvões terem sido mais baixos comparados aos obtidos com as amostras de OG, as dosagens de adsorvente utilizadas foram quase o dobro (1 g.L^{-1}) das aqui utilizadas ($\sim 0,5 \text{ g.L}^{-1}$).

Analisando a forma das isotermas na Figura 20, nota-se que as curvas obtidas apresentam formato côncavo sendo classificadas como favoráveis, por extraírem quantidades elevadas mesmo com o adsorbato em baixas concentrações (FUNGARO *et al.*, 2009).

A seguir, são apresentados na Figura 21 os gráficos obtidos dos modelos para as equações linearizadas de Langmuir, Freundlich, Temkin e BET para líquidos. Os dados para a construção dos gráficos são dados nas Tabelas A3, A4 e A5 do Apêndice A. Da análise dos gráficos e dos coeficientes de correlação, sugere-se que no geral, os dados não se ajustaram bem aos modelos de Freundlich e BET – $R^2 = 0,78$ (amostra OG0123) e $R^2 = 0,80$ (amostra OG0125) para o modelo de BET; $R^2 = 0,87$ (amostra OG0123) e $R^2 = 0,84$ (amostra OG0125) para o modelo de Freundlich (LI *et al.*, 2013).

Já para os modelos de Langmuir e Temkin, observou-se um melhor ajuste dos dados experimentais para ambos os modelos propostos. No caso do modelo de Langmuir, observaram-se coeficientes de correlação iguais a 0,96 e 0,98 para as amostras OG0123 e OG0125, respectivamente. Para o modelo de Temkin, os valores de R^2 foram superiores a 0,98, para ambas as amostras de OG avaliadas (LI *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2011).

Figura 21 – Isotermas dos modelos linearizados de (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkin e (D) BET para líquidos, para a adsorção de AM nas amostras ● OG0125 e ◆ OG0123.



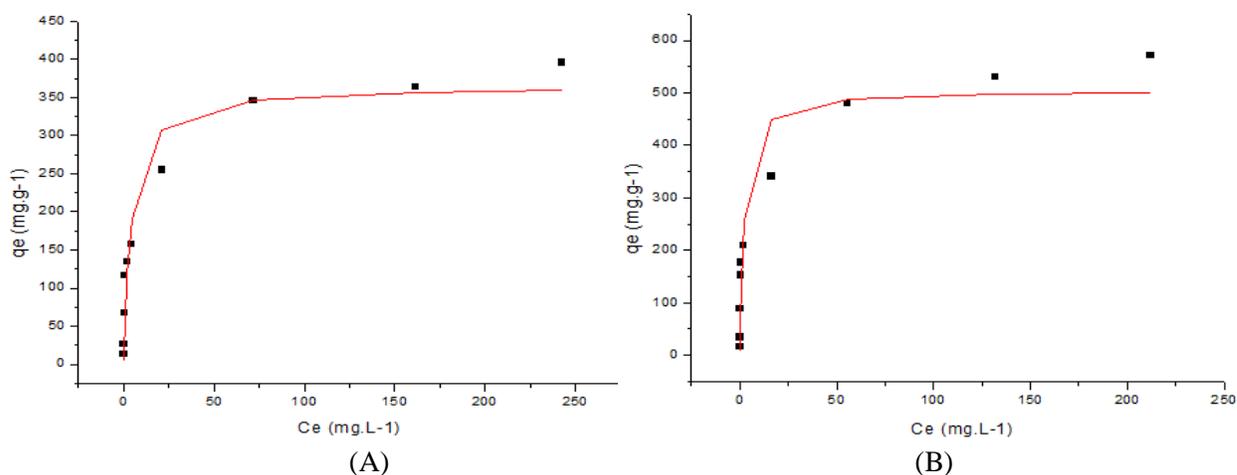
Fonte: a autora

Como algumas informações podem ser perdidas por conta da linearização dos modelos, foram feitos então os ajustes não-lineares dos dados para os modelos de Langmuir e Temkin. Os dados referentes aos ajustes não lineares dos modelos para as duas amostras de OG estudadas são dados na Tabela 14 a seguir. Nas Figuras 22 e 23 são dados os gráficos dos ajustes não lineares para ambos os modelos, de acordo com as duas amostras de OG.

Tabela 14 - Dados referentes aos ajustes não lineares dos dados aos modelos Langmuir e Temkin para as duas amostras de OG.

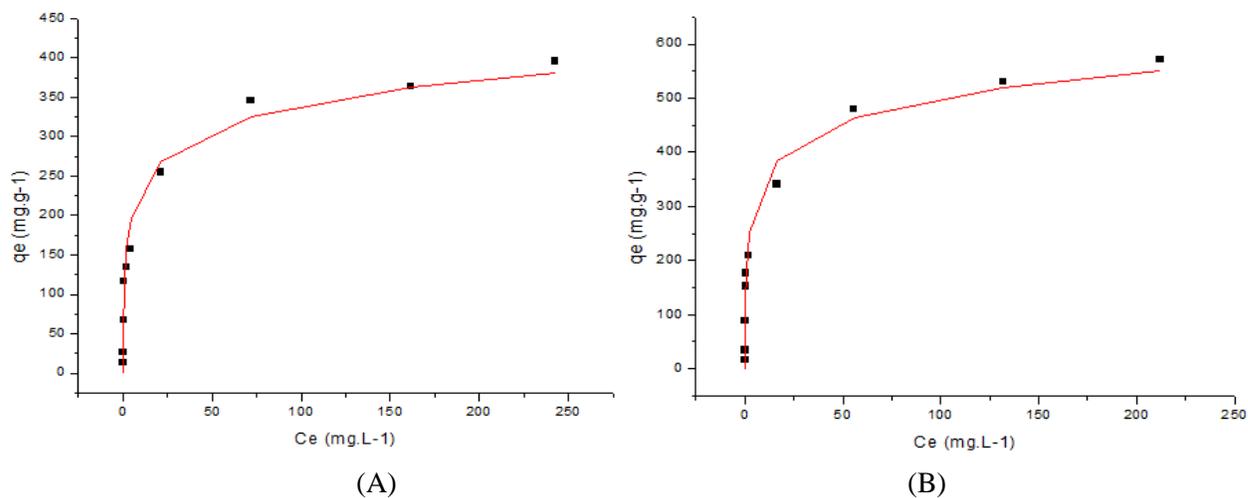
Amostra	Modelo de Langmuir				Modelo de Temkin			
	K_L ($L \cdot mol^{-1}$)	$q_{m\acute{a}x}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	Chi^2	K_{TK} ($L \cdot mol^{-1}$)	B ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	Chi^2
OG0123	0,25	365,14	0,93	1536,41	15,34	46,36	0,98	389,04
OG0125	0,50	504,77	0,91	4161,92	22,55	65,01	0,98	745,36

Figura 22 – Gráficos dos ajustes não lineares dos dados ao modelo de Langmuir para as amostras (A) OG0123 e (B) OG0125.



Fonte: a autora

Figura 23 – Gráficos dos ajustes não lineares dos dados ao modelo de Temkin para as amostras (A) OG0123 e (B) OG0125.



Fonte: a autora

Analisando-se os dados da Tabela 14 e comparando-os com a literatura, tem-se que os valores de $q_{\text{máx}}$ para o modelo de Langmuir foram acima de 360 mg.g^{-1} para a amostra OG0123 e acima de 500 mg.g^{-1} para a amostra OG0125; valores estes que estão bastante próximos dos resultados experimentais. Li *et al.* (2013) e Peng *et al.* (2016) estudaram a adsorção de AM em amostras de OG e constataram que o modelo que melhor se ajustava aos dados experimentais era o de Langmuir, e que neste caso, a adsorção do azul de metileno pelo OG ocorria na forma de adsorção em mono camada.

No entanto, apesar do modelo de Langmuir ser o que mais se adequa no geral aos trabalhos envolvendo a remoção de AM em OG apresentados na literatura, no presente estudo, os valores de R^2 para o modelo de Langmuir foram menores (abaixo de 0,95) quando comparados aos de Temkin (ambos iguais a 0,98), principalmente após o ajuste não linear dos dados. Além disso, comparando-se os valores de Chi^2 obtidos para os dois modelos propostos, em ambas as amostras de OG avaliadas, nota-se que $\text{Chi}^2_{\text{Langmuir}} \gg \text{Chi}^2_{\text{Temkin}}$. Logo, há indícios de que os dados dos estudos de equilíbrio de adsorção tenham se ajustado de forma mais satisfatória a isoterma de Temkin.

Diferentemente do modelo de Langmuir que considera que o processo adsorptivo ocorre em monocamada, o modelo de Temkin leva em consideração as interações entre as espécies adsorventes e o adsorbato, assumindo, no entanto, que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui uniformemente ao longo da cobertura, devido às interações adsorvente-adsorvente (JOHNSON, ARNOLD, 1995; RIDA *et al.*, 2013). Neste caso assume-se que a adsorção seja caracterizada por uma distribuição linear das energias de ligação, até um valor de energia de ligação máxima, sendo esta a sua principal diferença quando comparada ao modelo de Freundlich, onde se assume que esta distribuição ocorre de forma não-linear (FOO, HAMEED, 2010).

Dos dados obtidos para o modelo de Temkin, tem-se que os valores de B foram iguais a 46,36 (OG0123) e 65,01 (OG0125) mg.g^{-1} . A constante B está relacionada ao calor da adsorção, e depende da interação intermolecular na camada de adsorção, bem como da heterogeneidade da superfície (SAFAK *et al.*, 2012). De acordo com Safak *et al.* (2012), quando o valor de B é positivo, ocorre atração mútua de moléculas; por outro lado, quando este valor é negativo, ocorre

repulsão. Como visto, os valores obtidos de B foram positivos, o que implica que a interação entre as moléculas causa um aumento na energia de adsorção com o aumento da cobertura superficial.

Os valores para a constante de adsorção no equilíbrio K_{TK} , correspondente à energia de ligação máxima, foram de 15,34 (OG0123) e 22,55 (OG0125) $L.mol^{-1}$. Por meio dos valores de K_{TK} é possível encontrar os valores da Energia livre de Gibbs padrão de adsorção (ΔG°_{ads}), conforme apresentado na Equação 12:

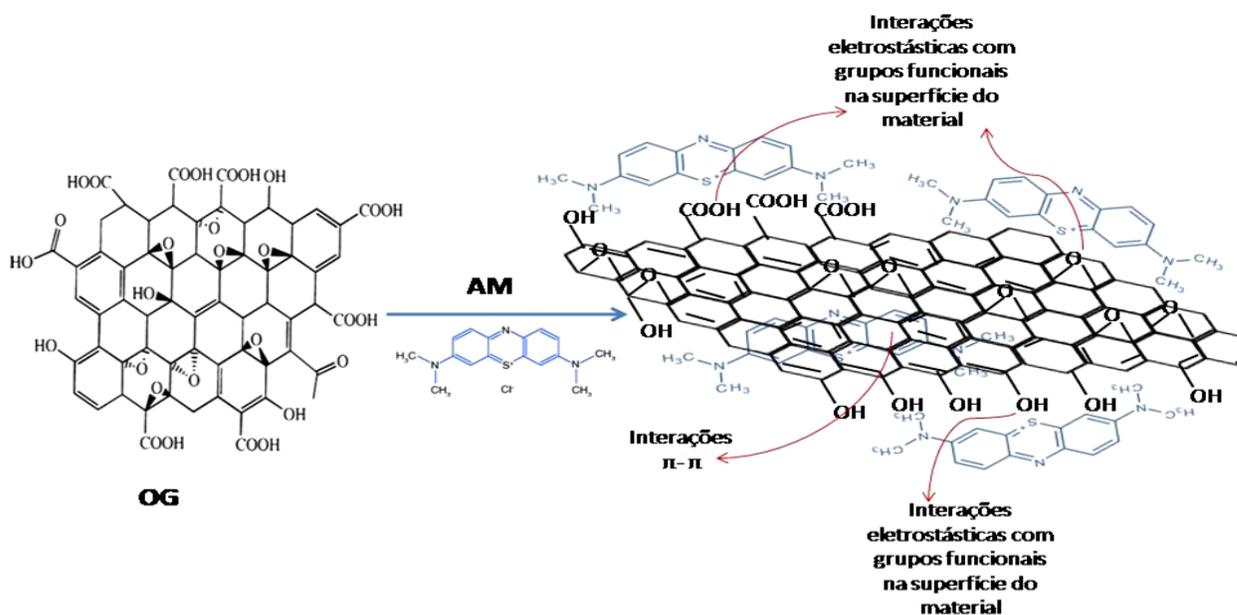
$$K_{TK} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (12)$$

Em que: 55,5 é a concentração molar de água na solução, R é a constante de gás ideal ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (303,15 K). Logo, os valores obtidos para ΔG°_{ads} foram de $-17 kJ.mol^{-1}$ e $-18 kJ.mol^{-1}$, para OG0123 e OG0125, respectivamente. Os valores negativos na variação da energia livre confirmam a natureza espontânea do processo. De acordo com a literatura, valores de ΔG°_{ads} entre 0 e $-20 kJ.mol^{-1}$ (como é o caso dos valores encontrados) indicam adsorção com interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorbato (fisissorção). Já valores de ΔG°_{ads} em torno de ou mais negativos do que $-40 kJ.mol^{-1}$ podem indicar fenômeno de quimissorção (SAFAK *et al.*, 2012).

Quimicamente, o que ocorre durante o processo adsorptivo é que há uma abundância de oxigênio na superfície do OG, nas formas de grupos epóxi, hidroxil e carboxil. Os átomos de oxigênio por sua vez são altamente amigáveis com moléculas positivamente carregadas devido a fortes interações eletrostáticas. Outros estudos sobre óxido de grafite evidenciaram a forte interação de átomos de oxigênio com cátions e surfactantes carregados positivamente. As moléculas de AM são positivamente carregadas na natureza, de modo que a interação eletrostática entre as moléculas OG e AM é a principal força de ligação neste caso, embora também possa haver forças de interação $\pi-\pi^*$ que contribuam para a ligação do corante à superfície do óxido de grafeno (YANG *et al.*, 2011) – vide Figura 24. Logo, sugere-se que a alta capacidade de adsorção se deva em partes pelas forças de interação $\pi-\pi$ fortes, mas principalmente devido às interações anion-cátion das superfícies dos materiais (CHOWDHURY;

BALASUBRAMANIAN, 2014). Logo, de um modo geral, o processo adsortivo do AM em OG pode ser caracterizado como um processo de natureza física.

Figura 24 – Esquema ilustrando como ocorrem os processos de interação entre a superfície do OG e as moléculas do corante azul de metileno em meio aquoso.

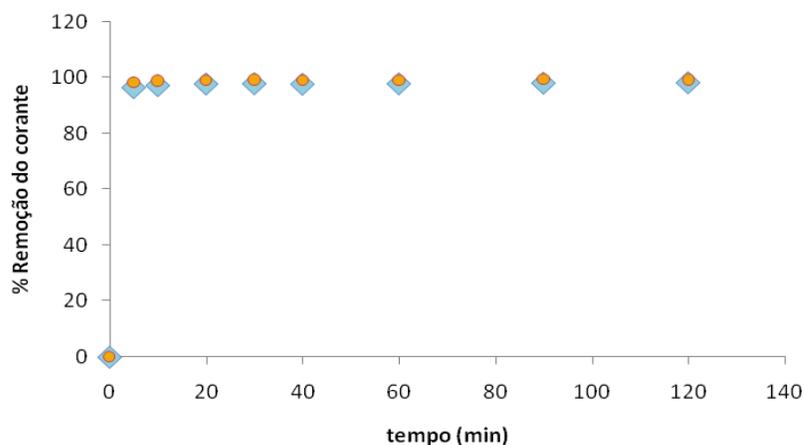


Adaptado de: Choudhury, Balasubramanian (2014).

4.3.1.3 Estudo cinético da adsorção do corante azul de metileno utilizando óxido de grafeno como adsorvente

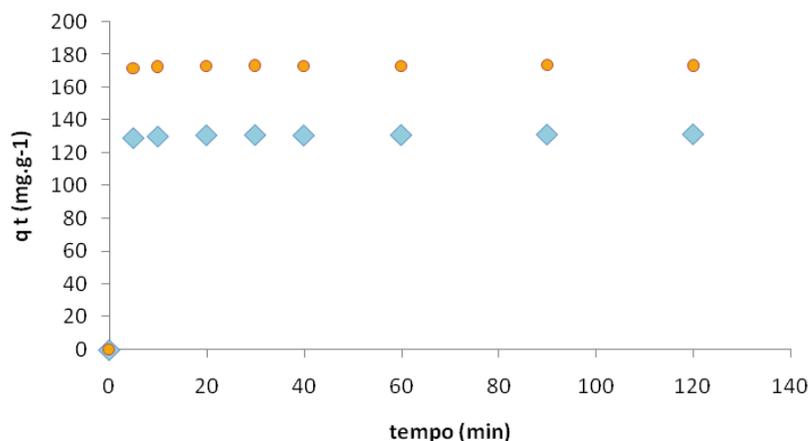
Os resultados dos ensaios cinéticos para ambas as amostras de OG estudadas são dados nas Tabelas A6 e A7 no Apêndice A. Os gráficos da variação do percentual de remoção e da variação da capacidade adsortiva ao longo do tempo, são dados pelas Figuras 25 e 26, respectivamente.

Figura 25 – Gráfico da variação do percentual de remoção de AM com o tempo para as amostras ● OG0125 e ◆ OG0123.



Fonte: a autora

Figura 26 – Gráfico da variação da capacidade adsortiva ao longo do tempo para as amostras ● OG0125 e ◆ OG0123.



Fonte: a autora

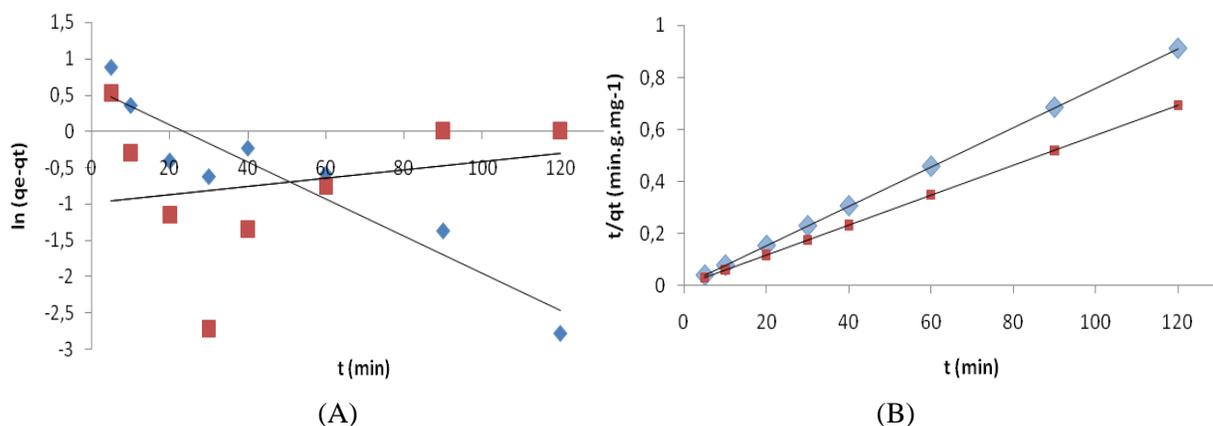
Nos gráficos é possível notar que tanto o percentual de remoção quanto a capacidade adsortiva aumentam ao longo do tempo, tanto para a amostra OG0123 quanto para a OG0125. No geral, a amostra OG0125 apresenta capacidade adsortiva um pouco maior do que a OG0123. Nota-se também que em apenas 5 minutos de experimento já se alcança percentuais de remoção do corante acima de 95% para ambas as amostras. Analisando o gráfico da capacidade adsortiva com o tempo, é possível ver que o q_t aumenta muito rapidamente em apenas 5 minutos de experimento e que o sistema atinge o equilíbrio em menos de 20 minutos.

De acordo com Yang *et al.* (2011), o processo de adsorção do azul de metileno pelo óxido de grafeno atinge o equilíbrio muito rápido. Na verdade, o complexo AM-OG agrega e precipita imediatamente após a mistura. A adsorção rápida é um mérito bastante atrativo do OG em relação a outros adsorventes à base de carbono, como nanotubos de carbono e carvão ativado, por exemplo.

Comparando especificamente com o carvão ativado, tem-se que este pode levar de 2 até longas 14 horas para atingir o equilíbrio durante o processo de adsorção do Azul de Metileno em solução aquosa a 100 mg.L^{-1} (BRUM *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2013). Isto mais uma vez ressalta a vantagem da utilização do OG como adsorvente na remoção de corantes.

A seguir são apresentados os gráficos dos ajustes lineares dos modelos aos dados experimentais da cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, como pode ser visto na Figura 27.

Figura 27 – Ajuste dos modelos linearizados aos dados experimentais (A) modelo de pseudo-primeira ordem; (B) modelo de pseudo-segunda ordem, para as amostras ■ OG0125 e ◆ OG0123.



Fonte: a autora

Dos gráficos da Figura 27, referentes aos ajustes dos modelos lineares aos dados experimentais, nota-se que há indícios de que o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem aos dados experimentais. Neste caso, os coeficientes de determinação (R^2) obtidos para as amostras OG0123 e OG0125 foram iguais a 0,885 e 0,050, respectivamente. Já para o modelo de pseudo-segunda ordem, observa-se que há indícios de que tanto para a amostra OG0123 quanto

para a OG0125, o modelo se ajustaria bem aos dados experimentais. Para ambas as amostras obteve-se o coeficiente de correlação igual a 0,9999.

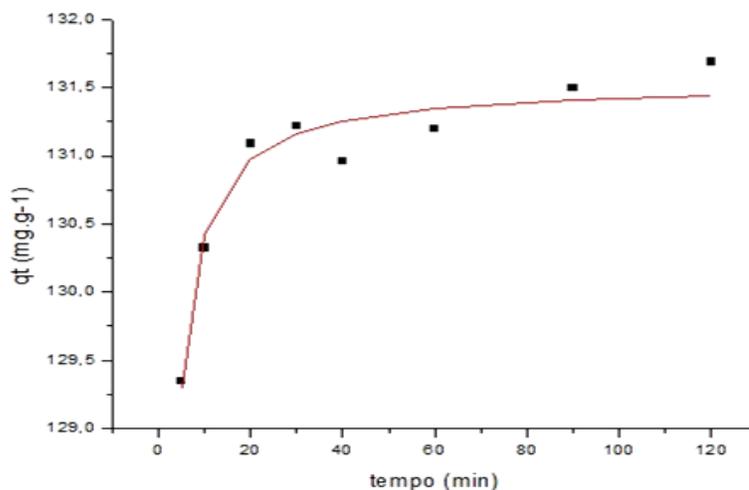
Novamente, como alguns dados importantes podem ser perdidos durante a linearização dos modelos, foram feitos ajustes não lineares dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem, utilizando o software Origin. Os dados referentes aos ajustes não lineares do modelo para as duas amostras de OG estudadas são dados na Tabela 15.

Tabela 15 - Dados referentes aos ajustes não lineares dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem para as duas amostras de OG estudadas

Amostra	Modelo pseudo-segunda ordem					
	k (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2	Chi ²	Erro q_e	Erro k
OG0123	0,09	131,54	0,95	0,03	0,09	0,01
OG0125	0,12	173,65	0,91	0,03	0,09	0,02

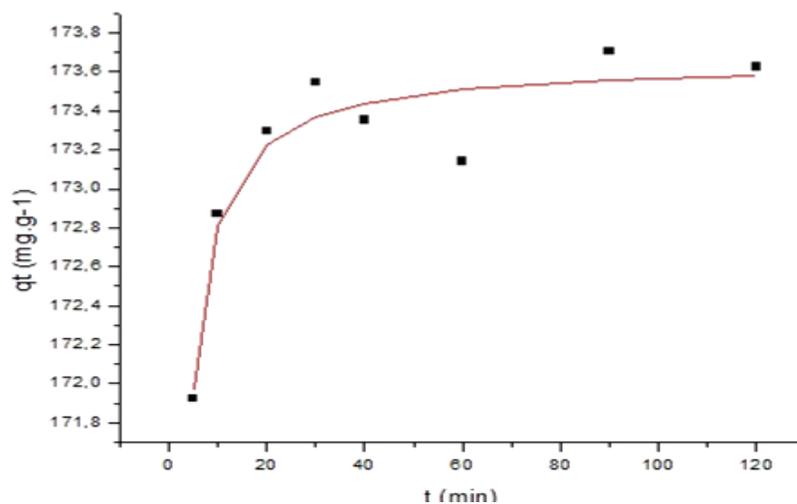
Embora os coeficientes de determinação tenham diminuído consideravelmente após o ajuste não linear dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem, observa-se que os valores de q_e obtidos, conforme vistos na Tabela 15, foram bastante próximos dos dados experimentais. Nas Figuras 28 e 29 a seguir são dados os gráficos dos ajustes não lineares ao modelo de pseudo-segunda ordem, de acordo com as duas amostras de OG avaliadas.

Figura 28 - Gráfico do ajuste não linear ao modelo de pseudo-segunda ordem para a amostra OG0123.



Fonte: a autora

Figura 29 - Gráfico do ajuste não linear ao modelo de pseudo-segunda ordem para a amostra OG0125.



Fonte: a autora

Também foram realizados ajustes não-lineares dos dados ao modelo de pseudo-n ordem, a fim de se confirmar se de fato as cinéticas de adsorção dos processos estudados podem ser representadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Os dados referentes aos ajustes não-lineares dos dados ao modelo de pseudo-n ordem são dados nas Tabelas A8 e A9, e Figura A1 do Apêndice A. Ao se observar os resultados, nota-se que os valores de n obtidos para ambas as amostras avaliadas se mantêm próximos de 2, o que de fato atesta que os dados cinéticos melhor se ajustam ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Ao estudar a adsorção de azul de metileno por um compósito de OG e celulose magnético, Shi *et al.* (2013) obtiveram que o mecanismo de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem foi predominante para descrever a cinética de adsorção do corante. No mesmo estudo, os dados se ajustaram de forma bastante pobre à cinética de pseudo-primeira ordem.

Em um recente conduzido por Peng *et al.* (2016), onde se avaliou adsorção de azul de metileno em óxido de grafeno preparado a partir de grafite amorfo, sugeriu-se que o modelo de pseudo-primeira ordem não seria aplicável aos dados cinéticos experimentais, e a adsorção de AM em OG poderia ser, no entanto, bem descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, conforme também sugerido no presente trabalho.

Analogamente, Li *et al.* (2013), que estudaram a adsorção de AM em três materiais carbonáceos diferentes (carvão ativado, óxido de grafeno e nanotubos de carbono), descobriram nos estudos cinéticos que os dados de adsorção seguiam um modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o OG e os demais materiais analisados.

4.3.2 Análise da adsorção de contaminantes presentes em efluente têxtil real utilizando óxido de grafeno como adsorvente

Na Tabela 16 são apresentados os resultados das análises de caracterização tanto para o efluente bruto, coletado após o tanque que sucede o sistema de gradeamento da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da lavanderia, quanto para o efluente após o tratamento na ETE. Em conjunto também são apresentadas as referências da literatura para a caracterização deste tipo de efluente. Lembrando que tais parâmetros são características que estão sujeitas a variações sazonais, além também de serem controladas pelo tipo e etapa de processo em andamento dentro da planta industrial (SOUZA e ROSADO, 2009).

Tabela 16 – Resultado das caracterizações dos efluentes bruto e tratado na ETE da lavanderia de acordo com a literatura.

Análise	Efluente bruto	Efluente tratado na ETE	Literatura
Temperatura (°C)	35	35	-
p H	5,77	6,45	Hassemer, Sens (2002)
Cor (uH)	485	256	Beltrame (2006)
Turbidez (NTU)	227	23,5	Hassemer, Sens (2002)
Condutividade (mS/cm)	4,60	6,45	-
STD (mg.L ⁻¹)	2,50	3,45	Beltrame (2006)
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	715,43	415,65	Ghaly <i>et al.</i> (2014)
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	270	120	Ghaly <i>et al.</i> (2014)

A temperatura das amostras foi aferida logo após a coleta e apresentou valor menor do que o limite estabelecido pelo CONAMA 430, que é de 40 °C. Em relação ao efluente após o tratamento na ETE, observa-se que o pH se encontra dentro do estabelecido pela norma,

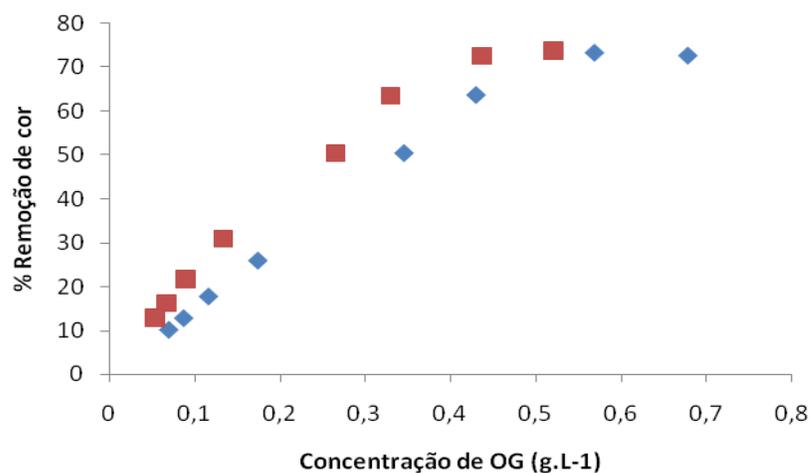
entretanto, o tratamento remove apenas 55,55% da DBO, quando o mínimo estabelecido pelo CONAMA 430 é de 60% (BRASIL, 2011).

Analisando a relação DQO/DBO do efluente bruto, tem-se que este valor é igual a 2,65. Como o valor de DQO/DBO > 2, isto indica que parte biodegradável não é a única, mas é também causadora de poluição. Para esta situação, de fato, o tratamento mais recomendado seria por meio de métodos físico-químicos, como: decantação simples e flotação; decantação com alteração de pH, ou decantação com auxílio de floculação (método atualmente utilizado na ETE da lavanderia); adsorção em carvão ativado, etc.

4.3.2.1 Determinação da concentração ótima de óxido de grafeno para adsorção de contaminantes presentes no efluente têxtil

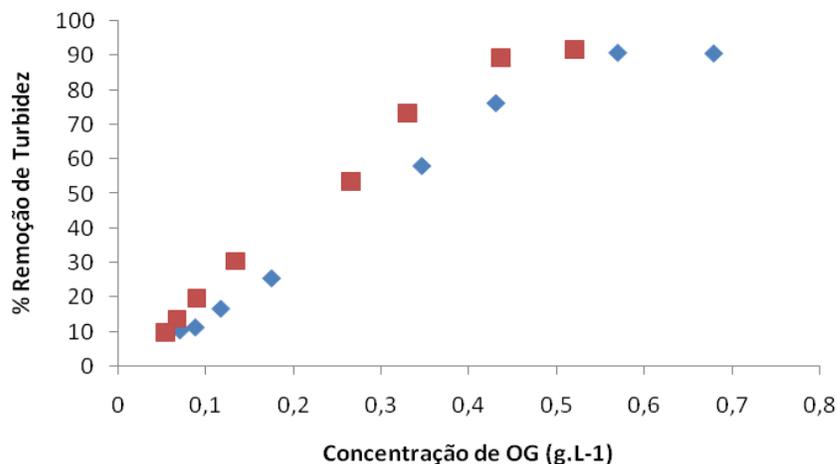
Os resultados dos ensaios para a determinação da melhor dosagem do adsorvente para ambas as amostras de OG estudadas são dados nas Tabelas B1 e B2 do Apêndice B. Os gráficos da variação do percentual de remoção de cor e de turbidez no efluente real de acordo com a concentração de OG no meio, são dados pelas Figuras 30 e 31, respectivamente.

Figura 30 – Gráfico do % remoção da cor do efluente vs. concentração de OG para as amostras ■ OG0125 e ◆ OG0123.



Fonte: a autora

Figura 31 – Gráfico do % remoção da turbidez do efluente vs. concentração de OG para as amostras ■ OG0125 e ◆ OG0123.



Fonte: a autora

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que os percentuais de remoção de cor e turbidez aumentam com o aumento da dosagem de OG. Isso ocorre até certo patamar, quando ao se aumentar ainda mais a dose do adsorvente, os percentuais de remoção aumentam ligeiramente até se manterem praticamente constantes (WU *et al.*, 2014).

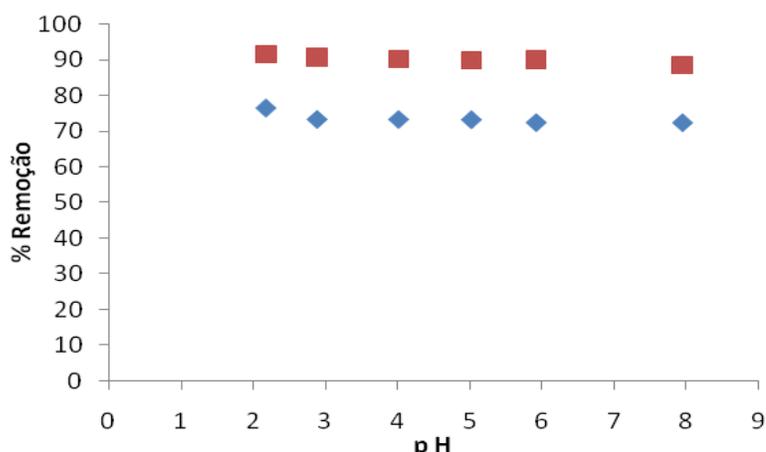
Do ponto de vista econômico, o estudo da dosagem ótima de adsorvente é útil para selecionar a quantidade apropriada de adsorvente para aplicações industriais (SHI *et al.*, 2013). É possível notar que para a amostra OG0123, a dosagem ideal de OG, tanto para a melhor remoção da cor quanto para a melhor diminuição da turbidez, ocorre para a concentração de OG no meio de aproximadamente 0,6 g.L⁻¹. Já para a amostra OG0125, a dosagem ideal de OG, tanto para a melhor remoção da cor quanto para a melhor diminuição da turbidez, ocorre para a concentração de OG no meio de aproximadamente 0,46 g.L⁻¹. Em ambos os casos, isto ocorre quando se usa 30 mL do efluente para 1 mL da suspensão de amostra.

Tanto para a amostra OG0123 quanto para a OG0125, os melhores resultados ocorreram quando o OG era usado em concentrações próximas de 0,5 g.L⁻¹. Tais resultados estão de acordo com o que é atualmente relatado na literatura (LI *et al.*, 2013).

4.3.2.2 Estudo do efeito da variação do pH na adsorção de contaminantes presentes no efluente têxtil real

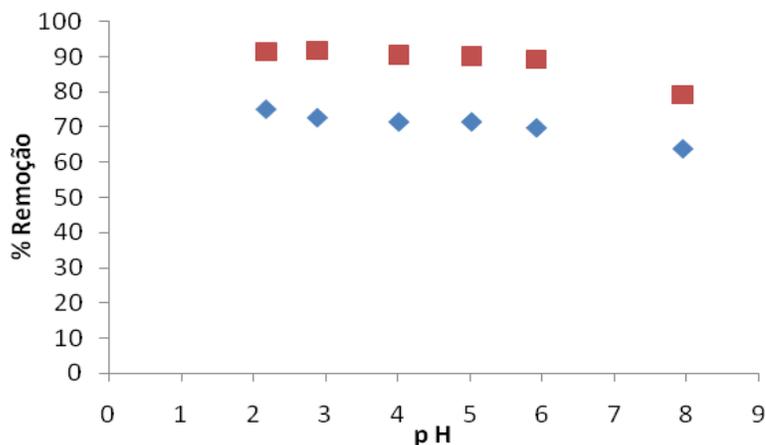
Os resultados dos ensaios para estudo do efeito do pH na adsorção dos contaminantes para ambas as amostras de OG estudadas são dados nas Tabelas B3 e B4 no Apêndice B. Os gráficos da variação do percentual de remoção de cor e de turbidez no efluente real de acordo com o pH do meio, para cada amostra de OG, são dados pelas Figuras 32 e 33, respectivamente.

Figura 32 – Gráfico do % remoção da ◆ cor e ■ turbidez do efluente variando o pH para a amostra OG0123.



Fonte: a autora

Figura 33 – Gráfico do % remoção da ◆ cor e ■ turbidez do efluente variando o pH para a amostra OG0125.



Fonte: a autora

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que de um modo geral, os percentuais de remoção de cor e turbidez diminuem ligeiramente com o aumento do pH, para os valores de pH entre 2 e 6, tendo uma queda um pouco mais significativa quando se aumenta esse valor para 8, principalmente para a amostra OG0125.

Tanto para a amostra OG0123 quanto para a OG0125, os melhores resultados ocorreram quando o pH está mais ácido. Embora os estudos com AM tenha mostrado que o meio básico facilitaria a remoção do corante, como neste caso se trabalha com um efluente real, além de possivelmente haver vários corantes presentes no meio, ainda há a existência de vários sabões, surfactantes e íons em solução que possam vir a afetar o processo adsorptivo frente a variações no pH.

No trabalho conduzido por Yang *et al.* (2011), por exemplo, ao se analisar a influência dos íons Na^+ na remoção de AM usando OG, constatou-se que a elevadas concentrações do corante azul de metileno, o aumento da força iônica leva ao aumento da capacidade adsorptiva. A uma concentração AM de 500 mg.L^{-1} , a existência de 100 mM de Na^+ na solução faz com que a capacidade de adsorção tenha um aumento de 26%. Isto porque os íons de sódio reduzem a interação de AM com H_2O , tornando-o mais atrativo para OG.

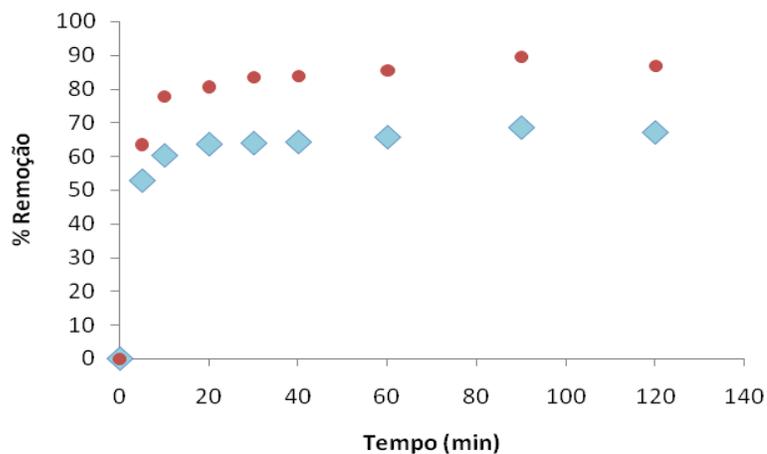
Em outro estudo realizado por Peng *et al.* (2016), viu-se que para uma concentração da solução inicial de AM de 100 mg.L^{-1} , a remoção do corante na presença de KClO_4 ocorria independentemente do pH inicial da solução, e comparado com o efeito de outros íons, a remoção do corante foi maior na presença de KClO_4 do que na de outros sais como KCl . Este fenômeno pode ser atribuído a vários fatores, dentre eles ao fato do ClO_4^- poder reagir com alguns corantes por complexação em solução aquosa, formando um complexo verde claro, ligeiramente solúvel e menos carregado, resultando na melhoria do processo de remoção pelo OG.

Muito embora os melhores resultados tenham sido com o mais pH ácido em torno de 2, avaliando do ponto de vista econômico, uma correção no pH do efluente no meio do processo pode não ser vantajosa. Isso até mesmo porque para ambas as amostras de OG, até um pH em torno de 6 (pH próximo ao do efluente bruto), os percentuais de remoção de cor foram em torno de 90% e os de turbidez em cerca de 70%. Logo, para a execução dos testes seguintes, optou-se por não fazer uma correção do pH antes de prosseguir com os ensaios de adsorção.

4.3.2.3 Estudo cinético da remoção de contaminantes presentes no efluente têxtil real utilizando óxido de grafeno como adsorvente

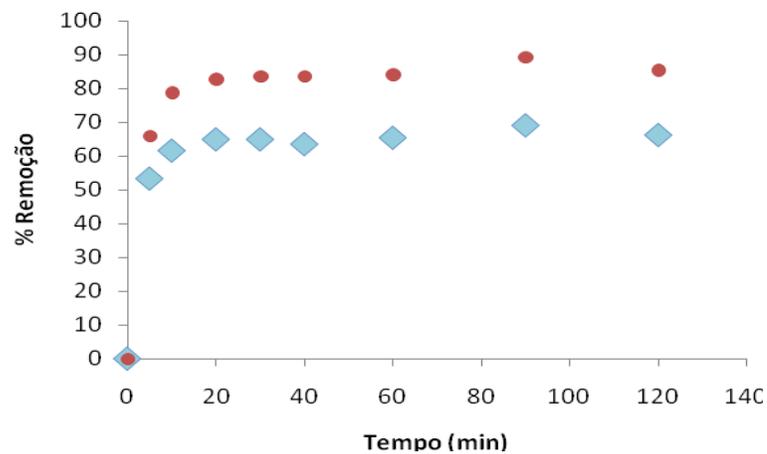
Os resultados dos ensaios para estudo cinético da remoção de contaminantes presentes no efluente têxtil real, feitos para ambas as amostras de OG estudadas são dados na Tabelas B5 no Apêndice B. Os gráficos mostrando a variação dos percentuais de remoção de cor e de turbidez ao longo do tempo são dados pelas Figuras 34 e 35, respectivamente.

Figura 34 – Gráfico do % Remoção da ◆ cor e ● turbidez do efluente ao longo do tempo para a amostra OG0123.



Fonte: a autora

Figura 35 – Gráfico do % Remoção da ◆ cor e ● turbidez do efluente ao longo do tempo para a amostra OG0125.



Fonte: a autora

Como pode ser visto, para as duas respostas estudadas, em ambas as amostras de OG avaliadas, ocorre um aumento considerável nos percentuais de remoção já nos primeiros 5 minutos de teste. Após decorridos os primeiros 5 minutos, os aumentos passam a ocorrer então de forma mais gradativa, até se atingir o equilíbrio.

De acordo com os valores obtidos nas tabelas, considerou-se que de uma forma geral para as duas respostas avaliadas, o tempo dado para garantir que o processo atingisse equilíbrio ocorria em aproximadamente 1 hora de experimento, embora em tempos menores estes percentuais já fossem bem elevados. A partir de 1 hora, os valores dos percentuais de remoção de cor passaram a oscilar em torno de 67 e 66, respectivamente, para as amostras OG0123 e OG0125; enquanto que os percentuais de remoção de turbidez passaram a oscilar em torno de 87 e 86, respectivamente, para as amostras OG0123 e OG0125.

Após os ensaios cinéticos, foram então repetidos os ensaios de adsorção para as duas amostras de OG, de acordo com as melhores resultados obtidos nos estudos de dosagem de adsorvente, variação de pH e cinética. Após conduzidos estes experimentos, foi feita então a leitura dos parâmetros cor, turbidez, pH, DQO, STD e condutividade do efluente após os tratamento com as duas amostras de OG, bem como foi feita uma nova leitura desses parâmetros para o efluente bruto e o tratado na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da lavanderia. Os resultados são dados na Tabela B6 no Apêndice B.

Como pode ser visto na Tabela B6, houve redução significativa de cor, turbidez e DQO após o tratamento, no entanto, o tratamento parece não alterar os parâmetros STD e condutividade em relação ao efluente bruto. Na Tabela 17 são mostrados os valores médios obtidos para pH, cor, turbidez, DQO, juntamente com seus respectivos percentuais de remoção.

Tabela 17– Parâmetros e percentuais de remoção antes e após o tratamento com as amostras de OG

Amostra	Parâmetros						p H
	Cor (uH)	%Rem Cor	Turbidez (NTU)	%Rem Turbidez	DQO (mg.L ⁻¹)	%Rem DQO	
OG0125	103,50	76,58	23,45	89,48	283,28	60,92	4,5
OG0123	98,50	77,71	19,60	91,21	292,57	59,63	3,5
Tratamento convencional	279,00	36,88	27,50	87,67	370,65	48,86	6,5
Efluente bruto	442,00	-	223,00	-	724,80	-	6

Dos resultados da Tabela 17, nota-se que no geral, o tratamento proposto neste trabalho, utilizando o OG como adsorvente é mais eficiente do que o tratamento utilizado atualmente na lavanderia, principalmente para a remoção de cor e de DQO. Para o parâmetro cor, observa-se que os percentuais de remoção obtidos utilizando ambas as amostras de OG foram pouco mais do que o dobro do obtido pelo tratamento convencional. Para a remoção de DQO, tem-se que pelo tratamento convencional da ETE, este não chega nem a 50% de remoção, enquanto que para o tratamento proposto utilizando OG como adsorvente, os percentuais de remoção de DQO ficaram em torno de 60% para ambas as amostras de OG utilizadas. Os percentuais de remoção do parâmetro turbidez utilizando o tratamento com OG (ambos em torno de 90%) foram em geral um pouco maiores do que o obtido pelo tratamento na ETE da lavanderia (87,67%).

Harrelkas *et al.* (2009) estudaram o tratamento de efluentes têxteis por meio da combinação de vários processos físico-químicos e de membrana. Ao combinar Coagulação-Floculação (CF) com Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF) e adsorção em Carbono Ativado (CA), observou-se que as combinações CF-MF, CF-UF e CF-CA garantiram percentuais de remoção de cor iguais a 65%, 74 % e 50%, respectivamente. Já para o tratamento utilizando OG proposto no presente estudo, viu-se que para ambas as amostras, a remoção da cor ultrapassou 76%.

Já ao se avaliar os pH finais das soluções, observa-se que ocorre a diminuição do pH após o tratamento com o OG, principalmente ao se utilizar a amostra OG0123. Tal resultado já era esperado, uma vez que as suspensões de OG foram obtidas em pH ácido. Assim, neste caso, ao final do processo adsorativo, antes da disposição final do efluente, seria necessária uma correção

do pH para um valor entre 5 e 9, de modo que este fique de acordo com as normas vigentes na legislação ambiental brasileira - CONAMA 430 (BRASIL, 2011).

Em relação a potencial reciclabilidade do OG, bem como a toxicidade das soluções aquosas tratadas com óxido de grafeno, Tiwari *et al.* (2013) estudaram a síntese de um hidrogel de OG reduzido, e o testaram como um adsorvente para a remoção de azul de metileno em soluções aquosas. Estudos de dessorção realizados usando um solvente etileno glicol sugeriram que o material poderia de fato ser regenerado e reutilizado. Mesmo após três ciclos de adsorção-dessorção, a eficiência de remoção de corante foi próxima de 100%. Além disso, para avaliar a adequação do material para aplicações práticas como adsorvente, foram realizados testes de toxicidade em células bacterianas usando as soluções aquosas de AM purificadas com o hidrogel de OG reduzido. Os resultados dos testes de toxicidade foram comparáveis aos dos experimentos de controle realizados apenas com água destilada, indicando também a potencial viabilidade do tratamento de efluentes reais utilizando OG do ponto de vista ambiental e ecológico.

É importante ressaltar que os valores dos percentuais de remoção da Tabela 16 foram feitos em relação ao efluente bruto, considerando o processo de tratamento proposto como um todo, isto é, incluindo as etapas de adsorção e separação por centrifugação. Nos outros ensaios, a fim de avaliar apenas o processo de adsorção, os percentuais eram calculados em relação a um branco feito de modo a descontar a influência do processo de centrifugação na remoção de cor e turbidez.

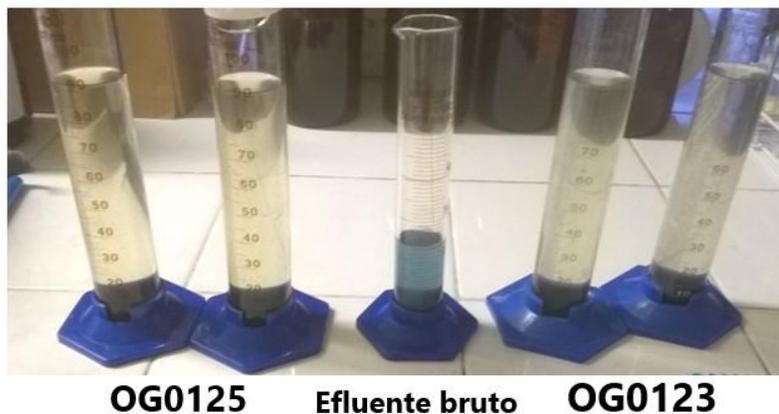
Comparando-se as duas amostras de óxido de grafeno, percebe-se que no geral, os valores obtidos foram bastante próximos, o que leva a crer que a diminuição na quantidade de ácido durante a síntese do OG não afeta muito a qualidade do material produzido, em relação à aplicação proposta. Logo, o óxido produzido utilizando 1g de grafite, KMnO_4 como oxidante e uma solução na proporção 23:2 de H_2SO_4 e H_2O , durante 3 horas de reação e sem a etapa de ultrassom – amostra OG0123, pode ser tido como uma alternativa viável para a aplicação do OG como adsorvente no tratamento de efluentes têxteis reais.

4.3.2.4 Análise do tempo de decantação do adsorvente após o processo de adsorção

A fim de tentar baratear ainda mais os custos do processo de tratamento proposto para o efluente têxtil analisado usando óxido de grafeno como adsorvente, foi feito um estudo para avaliar o tempo de decantação das amostras após os ensaios adsorptivos.

Na Figura 36 a seguir é apresentada uma fotografia do aparato experimental utilizado para a realização da análise, após decorridas 2 horas de ensaio.

Figura 36 – Fotografia do aparato utilizado para o estudo do tempo de decantação das amostras após adsorção, para $t=2h$.



Fonte: a autora

Na figura é possível ver ao centro a proveta contendo um volume do efluente bruto, de coloração azul escura; do lado direito as provetas para os ensaios onde se utilizou a amostra OG0123 como adsorvente; e no lado esquerdo, as provetas para os ensaios onde se utilizou a amostra OG0125. Nota-se aparentemente que após a decantação, as amostras apresentam visualmente coloração mais clara do que a do efluente bruto.

Durante os testes, foi possível perceber que o volume da parte decantada se estabilizou em torno de 10 mL para a amostra OG0125 e de 5 mL para a amostra OG0123, em apenas 30 minutos de experimento, permanecendo constante em cada caso a partir de então. Na Tabela 18 a seguir são apresentados os valores obtidos de cor e turbidez para o efluente tratado após as 2 horas de decantação.

Tabela 18 - Parâmetros e percentuais de remoção antes e após o tratamento via adsorção seguida de decantação

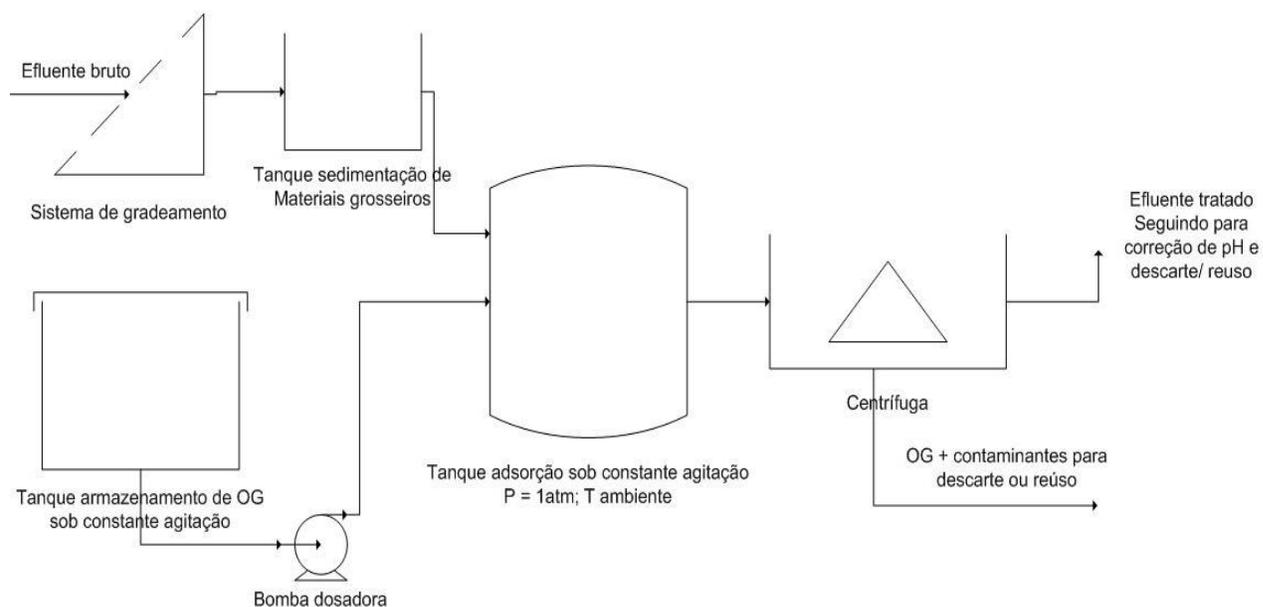
Amostra	Parâmetros			
	Cor (uH)	%R Cor	Turbidez (NTU)	%R Turbidez
OG0125	150,50	65,95	25,80	88,43
OG0123	164,00	62,90	31,40	85,92
Tratamento convencional	279,00	36,88	27,50	87,67
Efluente bruto	442,00	-	223,00	-

Pelos resultados apresentados na Tabela 18, a separação por centrifugação influencia fortemente os resultados, principalmente em relação à remoção de cor do efluente. Neste caso, observa-se também que o desempenho das amostras onde se utilizou o OG0125 como adsorvente foi um pouco melhor, quando comparado ao das amostras onde se utilizou o OG0123.

Mesmo assim, comparados ao resultado obtido para o tratamento realizado na ETE na lavanderia, os percentuais de remoção de cor obtidos utilizando-se as amostras de OG e a separação pós-adsorção via decantação, foram quase o dobro do valor, ficando em torno de 65% de remoção no geral. Em relação à turbidez, os percentuais de remoção obtidos foram bastante próximos do observado para o tratamento convencional, sendo o percentual de remoção de turbidez conseguido para as amostras usando o OG0125 como adsorvente o maior de todos nesta etapa, ficando acima de 88%.

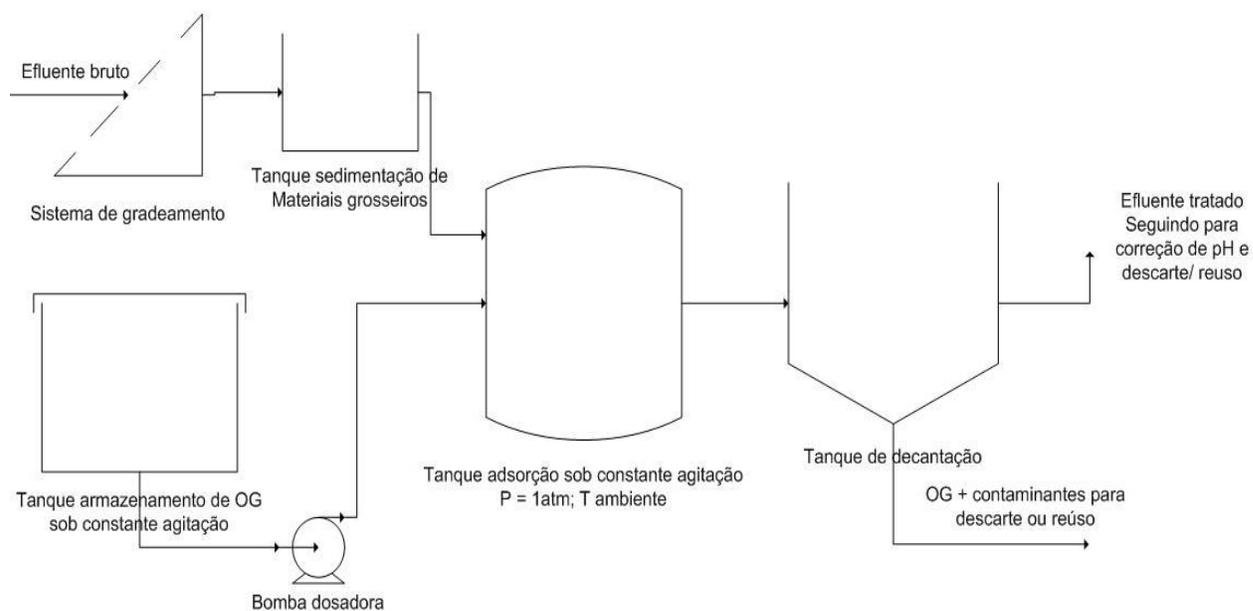
Nas Figuras 37 e 38 são apresentados fluxogramas propostos de ETE para o tratamento de efluentes têxteis usando óxido de grafeno como adsorvente.

Figura 37 – Fluxograma preliminar do sistema proposto para o tratamento do efluente têxtil utilizando adsorção com OG, seguido de centrifugação.



Fonte: a autora

Figura 38 - Fluxograma preliminar do sistema proposto para o tratamento do efluente têxtil utilizando adsorção com OG, seguido de decantação.



Fonte: a autora

Para ambos os fluxogramas propostos, estima-se que a vazão máxima de efluente liberada seria em torno de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Logo, haveria a necessidade do consumo de no máximo $0,17 \text{ m}^3$ de óxido de grafeno por hora para o tratamento do efluente têxtil gerado na lavanderia industrial, caso o mesmo fosse de fato empregado para esta finalidade. Ao fim do tratamento, seriam gerados $5,17 \text{ m}^3$ de efluente por hora, totalizando uma vazão de 124080 L de efluente tratado por dia.

Logo, para uma produção de $0,17 \text{ m}^3$ de óxido de grafeno por hora, seriam necessários 20,83 L de H_2SO_4 por hora para a produção da amostra OG0125. Já para produzir a amostra OG0123, seriam necessários 19,17 L de H_2SO_4 por hora para a produção da mesma quantidade de adsorvente, o que por dia equivaleria a uma redução de aproximadamente 40 L no volume de ácido utilizado para produção do OG.

Apesar do da quantidade de ácido ser um fator limitante importante para a síntese e aplicação do OG, alguns fatores podem ser considerados quanto a este aspecto, incluindo o elevado grau de reciclabilidade do OG, como já comentado, o que possibilitaria a reutilização do material como adsorvente mesmo após três ciclos de adsorção-dessorção, com eficiência de remoção ainda elevada. Além disso, durante a síntese do OG, ainda há a possibilidade de haver a reciclagem do ácido sulfúrico concentrado utilizado, conforme apresentado na pesquisa desenvolvida por Peng *et al.* (2015). Em seu trabalho, os autores mostraram que o H_2SO_4 concentrado pode ser reciclado pelo menos 10 vezes sem alteração na eficiência de fabricação ou a qualidade OG. Mesmo quando o ácido sulfúrico não era imediatamente reutilizado, sua remoção beneficiava as etapas de lavagem e separação do GO por centrifugação ou filtração. Tal procedimento diminui significativamente os custos de produção do material.

Como visto, os melhores resultados para o sistema usando centrifugação foram obtidos para a amostra OG0123; já para o sistema que faz uso do decantador, o melhor resultado foi obtido para o tratamento utilizando a amostra OG0125. Em ambos os casos, apesar das diferentes vantagens e desvantagens referentes a cada um dos esquemas sugeridos, o OG se apresenta como um material promissor para o uso no tratamento de efluentes, não só em situações ideais, quando se tem apenas o corante solubilizado em meio aquoso, como também para o tratamento de efluentes têxteis reais, conforme pôde ser constatado neste trabalho.

No geral, as amostras produzidas usando as modificações aqui propostas para o método Hummers prometem ser economicamente e ambientalmente mais vantajosas para a remoção de cor em efluentes. Ao contrário de outras modificações do método Hummers, estas usam um reagente menos durante o estágio de oxidação (NaNO_3), além de serem realizadas em menos etapas, uma vez que não requerem pré-oxidação do grafite, nem banho ultra-sônico (CAO *et al.* , 2013; PENG *et al.*, 2016 a, b; ZHANG *et al.*, 2010).

Além disso, a obtenção de amostras GO que sejam solúveis em água, mas que ao mesmo tempo tenham uma menor estabilidade, o que aumenta a facilidade de decantação e separação, contribui para tornar ainda mais viável o uso desses materiais para tratar amostras de efluentes reais. De acordo com Chowdhury e Balasubramanian (2014), embora a GO tenha uma ótima capacidade de adsorção para diferentes corantes catiônicos, sua alta dispersibilidade de água limita sua aplicação prática, pois são necessárias técnicas de separação caras, como a centrifugação ultra-alta, para separar o OG após a adsorção. No entanto, neste trabalho, a velocidade de centrifugação de baixa-média foi usada com sucesso para separar OG0123 e OG0125 da água após o processo.

Todos esses fatores contribuem para tornar o processo produtivo e a aplicação do material, mais compactos, seguros e menos dispendiosos, quando se considera produção e aplicações em escala industrial.

5 CONCLUSÕES

Durante os testes preliminares, constatou-se que dentre os oxidante utilizados para o processo produtivo, o melhor de fato foi o KMnO_4 , já que para os outros oxidantes avaliados – percarbonato de sódio e ferrato de sódio - não houve formação de óxido de grafite durante a reação de oxidação.

Na etapa de produção do OG utilizando planejamento experimental como ferramenta, as melhores condições observadas, tendo como base a resposta pelo percentual de remoção do azul de metileno, foram com 3 horas de reação e sem banho ultrassônico, onde se obteve percentual de remoção do corante acima de 99% para concentração inicial de AM igual a 100 mg.L^{-1} . Viu-se também que tanto o banho ultrassônico quanto o aumento no tempo de reação apresentam efeito negativo sob o processo produtivo do OG. Após a etapa de produção do adsorvente, foram feitos ensaios de caracterização dos materiais, pela determinação de Ponto de Carga Zero e varredura na região do UV-visível, Espectroscopia Raman e Análise por Difração de Raios X, onde foi possível obter indícios da presença do OG nas duas melhores amostras analisadas.

De acordo com os melhores resultados obtidos no planejamento, foram feitas análises da remoção do corante AM em meio aquoso, através de estudos de pH, equilíbrio de adsorção e cinética. Constatou-se que os melhores pH para adsorção ocorreram entre 5 e 6, a capacidade máxima de adsorção prevista pelo modelo de Langmuir foi de $365,14 \text{ mg.g}^{-1}$ para a amostra OG0123 e $504,77 \text{ mg.g}^{-1}$ para a amostra OG0125, tendo os dados experimentais melhor se ajustado ao modelo de Temkin. O equilíbrio foi atingido rapidamente em menos de 20 minutos de experimento em ambos os casos, e o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados foi o de pseudo-segunda ordem.

Por fim, foi feito o estudo da remoção de cor e turbidez do efluente têxtil real, utilizando o tratamento por adsorção com as amostras de OG. Neste caso, foram estudadas a dosagem ótima de OG, pH e cinética e as melhores condições foram: 30 mL de efluente para 1 mL de OG, 1 hora de adsorção e sem correção de pH. Em seguida foi feita a avaliação do tempo de decantação do adsorvente após a adsorção. Viu-se que os volumes dos decantados se estabilizavam em cerca de 30 minutos e o melhor resultado foi obtido para a amostra OG0125. Ao final, foi feita a comparação dos parâmetros obtidos para o efluente bruto e o tratado via adsorção com as

amostras de óxido de grafeno. Os percentuais de remoção de cor ficaram acima de 75%, os de turbidez e DQO em torno de 90% e 60%, respectivamente, para as duas amostras estudadas.

No geral, as amostras produzidas usando as modificações aqui propostas para o método Hummers prometem ser economicamente e ambientalmente mais vantajosas para a remoção de cor em efluentes. Ao contrário de outras modificações, estas usam um reagente menos durante o estágio de oxidação, além de serem realizadas em menos etapas, uma vez que não requerem pré-oxidação do grafite, nem banho ultra-sônico. Todos esses fatores contribuem para tornar o processo produtivo e a aplicação do material, mais compactos, seguros e menos dispendiosos, ao se considerar produção e aplicações em escala industrial.

Assim sendo, as perspectivas para trabalhos futuros incluem:

- Realização de uma análise econômica dos processos mais detalhada, visando a produção e aplicação do OG em larga escala;
- Realização de estudos a cerca da quantidade ótima de H_2SO_4 que pode ser utilizada para a modificação proposta do método de Hummers para a produção de OG;
- Conduzir estudos e testes laboratoriais envolvendo um possível reuso do H_2SO_4 durante a síntese do óxido de grafeno;
- Conduzir ensaios e testes laboratoriais envolvendo o reuso do OG após os ensaios adsorptivos.

REFERÊNCIAS

ABER, S.; SHEYDAEI, M. Removal of COD from industrial effluent containing indigo dye using adsorption method by activated carbon cloth: optimization, kinetic, and isotherm studies. **CLEAN–Soil, Air, Water**, v. 40, n. 1, p. 87-94, 2012.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRAS DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898**. Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.

AZIZIAN, S.; FALLAH, R. N. A new empirical rate equation for adsorption kinetics at solid/solution interface. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5153-5156, 2010.

BAGHERI, A.; TAGHIZADEH, M.; BEHBAHANI, M.; ASGHARINEZHAD, A. A.; SALARIAN, M.; DEGHANI, A.; AMINI, M. M. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework (MOF) as a novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental samples. **Talanta**, v. 99, p. 132-139, 2012.

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.

BARROS NETO, Benício; SCARMINIO, Ieda S.; BRUNS, Roy E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Ed. da UNICAMP, 1996.

BELTRAME, Leocádia T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2006. Dissertação de Mestrado. Natal, RN: UFRN, 2006.

BI, H.; XIE, X.; YIN, K.; ZHOU, Y.; WAN, S.; HE, L.; RUOFF, R. S. Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 21, p. 4421-4425, 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 16 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BROILO, F.; ELY, C.; GHISLANDI, M.; SKORONSKI, E. Imobilização de Lacase de *Aspergillus Sp*. Em nanofolhas de grafeno e sua aplicação na bioconversão de fenol. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 352-360, 2015.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. D.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.

CESTARI, J. L.; MATSUMOTO, T.; DALL'AGLIO SOBRINHO, M.; LIBÂNIO, M. Avaliação hidrodinâmica de unidade piloto de floculação mecanizada. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 95-106, 2012.

CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, p. 225-229, 2013.

CHEN, T.; ZENG, B.; LIU, J. L.; DONG, J. H.; LIU, X. Q.; WU, Z.; LI, Z. M. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. In: **Journal of Physics: Conference Series.**, p. 012-051, 2009.

CHOI, W.; LAHIRI, I.; SEELABOYINA, R.; KANG, Y. S. Synthesis of graphene and its applications: a review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 35, n. 1, p. 52-71, 2010.

CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in colloid and interface science**, v. 204, p. 35-56, 2014.

COSTA, Andréa F. S. **Aplicação de tratamentos biológico e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco.** Dissertação de mestrado, 2008.

DA SILVA, M. D. O. P.; DOS SANTOS, M. M. A contabilidade ambiental nas lavanderias do setor têxtil de toritama-pernambuco. **Anais do Congresso Brasileiro de Custos-ABC**, 2007.

DA SILVEIRA NETA, J. D. J.; DA SILVA, C. J.; COSTA, G. M.; REIS, C.; LÁZARO REIS, E. Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduos de sementes de *Mabea fistulifera* Mart. como biossorvente. **Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 7, n. 1, 2012.

DAMJANOVIC, L.; RAKIC, V.; RAC, V.; STOSIC, D.; AUROUX, A. The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents. **Journal of hazardous materials**, v. 184, n. 1, p. 477-484, 2010.

DE FREITAS, F. B. A.; DE FREITAS CÂMARA, M. Y.; FREIRE, M. D. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 610-618, 2015.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FU, X.; GU, X.; LU, S.; XU, M.; MIAO, Z.; ZHANG, X.; SUI, Q. Enhanced degradation of benzene in aqueous solution by sodium percarbonate activated with chelated-Fe (II). **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 180-188, 2016.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. V. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **ModaPalavra e-periódico**, v. 8, n. 15, p. 153-174, 2015.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Eclética Química**, v. 34, n. 1, 2009.

GAO, Y.; LI, Y.; ZHANG, L.; HUANG, H.; HU, J.; SHAH, S. M.; SU, X. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, n. 1, p. 540-546, 2012.

GHALY, A. E., ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M. V. V. R.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **J Chem Eng Process Technol**, v. 5, n. 1, p. 1-18, 2014.

HAMEED, B. H.; RAHMAN, A. A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2, p. 576-581, 2008.

HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M. N. Treatment of textile dye effluents using coagulation–flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. **Desalination**, v. 235, n. 1-3, p. 330-339, 2009.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 7, n. 1, p. 30-36, 2002.

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.

JAURIS, I. M.; SHOPF, P. F.; DOS SANTOS, C. L.; FAGAN, S. B.; DA SILVA, I. Z. Adsorção do fármaco nimesulida em nanoestruturas de carbono. **Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas**, v. 16, n. 2, p. 245-256, 2015.

JOHNSON, R. D.; ARNOLD, F. H. The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology**, v. 1247, n. 2, p. 293-297, 1995.

JUNGES, T. A.; JAURIS, I. M.; ROSSATO, J. Adsorção de diazepam com óxido de grafeno: uma abordagem de primeiros princípios. **Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas**, v. 16, n. 2, p. 151-160, 2015.

KABIRI, S.; TRAN, D. N.; ALTALHI, T.; LOSIC, D. Outstanding adsorption performance of graphene–carbon nanotube aerogels for continuous oil removal. **Carbon**, v. 80, p. 523-533, 2014.

LEAL, C. C. A.; ROCHA, O. R. S.; DUARTE, M. M.; DANTAS, R. F.; MOTTA SOBRINHO, M. A.; LIMA FILHO, N. M.; SILVA, V. L. Evaluation of the adsorption process of remazol black B dye in liquid effluents by green coconut mesocarp. **Afinidad**, v. 67, n. 546, 2010.

LEAL, P. V. B.; DOS ANJOS, J. P.; MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 2, n. 3, 2011.

LI, D.; MULLER, M. B.; GILJE, S.; KANER, R. B.; WALLACE, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 101-105, 2008.

- LI, R.; CHEN, C.; LI, J.; XU, L.; XIAO, G.; YAN, D. A facile approach to superhydrophobic and superoleophilic graphene/polymer aerogels. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 9, p. 3057-3064, 2014.
- 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, 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, 2012.
- LIMA, L. R. D.; SAMPAIO, Y. D. S. B.; FREITAS, M. A. L. D.; LAGIOIA, U. C. T. Um Estudo Inferencial dos Custos Ambientais e das Estações de Tratamento de Água nas Lavanderias do Pólo de Confecções do Agreste de Pernambuco. **SOCIEDADE, CONTABILIDADE E GESTÃO**, v. 11, n. 3, 2016.
- LIU, F.; CHUNG, S.; OH, G.; SEO, T. S. Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 2, p. 922-927, 2012.
- LIU, Y.; SHEN, L. From Langmuir kinetics to first-and second-order rate equations for adsorption. **Langmuir**, v. 24, n. 20, p. 11625-11630, 2008.
- MACEDO, Nadia G. **Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti-chama para PVC**. Dissertação de Mestrado. Ribeirão Preto, SP: 2011.
- MAHMOODI, N. M.; SALEHI, R.; ARAMI, M. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. **Desalination**, v. 272, n. 1, p. 187-195, 2011.
- MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.
- MELO, A. Faturamento do setor têxtil deve subir 5,5%, aponta Abit. **Valor Econômico**, 2017. Disponível em: <http://www.valor.com.br/empresas/5221045/faturamento-do-setor-textil-deve-subir-55-em-2018-aponta-abit>. Acesso em: 23 jan. 2018.
- MENDONÇA, E. T.; ARAUJO, C. M.; CHIAVONE, O.; MOTTA SOBRINHO, M. A. Evaluation of Produced Water Treatment Using Advanced Oxidation Processes and Sodium Ferrate (VI). **World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 112-117, 2017.
- MENDONÇA, Vanessa G. B. **Avaliação da biossorção com algas verdes na remoção do corante indosol escarlate**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2017.
- MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reuso**. Oficina de Textos, 2005.

MINITAB INC. Tabela Análise de Variância de Analisar um experimento fatorial. **Suporte ao Minitab 18**, 2017. Disponível em: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-factorial-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/analysis-of-variance-table/>. Acesso em: 04 fev. 2018.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA, F. R.; ALFLEN, V. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E. Utilização da macrófita Egeria densa na biosorção do corante reativo 5G. **Engevista**, v. 13, n. 3, 2011.

OLIVEIRA, Eveline H. C. **Utilização de nanomateriais de grafite para adsorção de corantes têxteis aniônicos**. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2016.

PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; MARTINEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10560-10564, 2008.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217-224, 2009.

PATTAMMATTEL, A.; KUMAR, C. V. Introduction to Graphene: Chemical and Biochemical Applications. Elsevier, 2017.

PENG, L.; XU, Z.; LIU, Z.; WEI, Y.; SUN, H.; LI, Z.; GAO, C. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. **Nature communications**, v. 6, p. 5716, 2015.

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

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

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

PIMENTEL, T. **Santa Cruz é sinônimo de pólo têxtil**. Diário de Pernambuco. 2017. Disponível em: http://www.impresso.diariodepernambuco.com.br/app/noticia/cadernos/economia/2017/01/14/intinte_economia,161460/santa-cruz-e-sinonimo-de-polo-textil.shtml. Acesso em: 11 nov. 2017.

RIDA, K.; BOURAOUI, S.; HADNINE, S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. **Applied Clay Science**, v. 83, p. 99-105, 2013.

QIU, L.; YANG, X.; GOU, X.; YANG, W.; MA, Z. F.; WALLACE, G. G.; LI, D. Dispersing carbon nanotubes with graphene oxide in water and synergistic effects between graphene derivatives. **Chemistry—A European Journal**, v. 16, n. 35, p. 10653-10658, 2010.

ŞAFAK, S.; DURAN, B.; YURT, A.; TURKOGLU, G. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. **Corrosion science**, v. 54, p. 251-259, 2012.

SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A. A. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. **Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.**, v. 2, n. 01, p. 58-63, 2014.

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

SHI, H.; LI, W.; ZHONG, L.; XU, C. Methylene blue adsorption from aqueous solution by magnetic cellulose/graphene oxide composite: equilibrium, kinetics, and thermodynamics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 3, p. 1108-1118, 2014.

SOFER, Z.; LUXA, J.; JANKOVSKY, O.; SEDMIDUBSKY, D.; BYSTRON, T.; PUMERA, M. Synthesis of Graphene Oxide by Oxidation of Graphite with Ferrate (VI) Compounds: Myth or Reality?. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 39, p. 11965-11969, 2016.

SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R. Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 2, n. 1, p. 121-139, 2009.

TIWARI, J. N.; MAHESH, K.; LE, N. H.; KEMP, K. C.; TIMILSINA, R.; TIWARI, R. N.; KIM, K. S. Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions. **Carbon**, v. 56, p. 173-182, 2013.

United States Patent Office. William S. Hummers Jr. **Preparation of graphitic acid**. U.S. Patent n. 2,798,878, 9 jul. 1957.

UPADHYAY, R. K.; SOIN, N.; ROY, S. S. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. **Rsc Advances**, v. 4, n. 8, p. 3823-3851, 2014.

VIANA, F. L. E.; ROCHA, R. E. V.; DE MELO NUNES, F. R. A indústria têxtil na região nordeste: gargalos, potencialidades e desafios. **Revista Produção Online**, v. 8, n. 3, 2008.

WANG, C.; FENG, C.; GAO, Y.; MA, X.; WU, Q.; WANG, Z. Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 92-97, 2011.

WANG, S.; SUN, H.; ANG, H. M.; TADE, M. O. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. **Chemical engineering journal**, v. 226, p. 336-347, 2013.

WORSLEY, M. A.; PAUZAUSKIE, P. J.; OLSON, T. Y.; BIENER, J.; SATCHER Jr, J. H.; BAUMANN, T. F. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 40, p. 14067-14069, 2010.

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.

XU, S.; ADIGA, N.; BA, S.; DASGUPTA, T.; WU, C. J.; WANG, Z. L. Optimizing and improving the growth quality of ZnO nanowire arrays guided by statistical design of experiments. **ACS nano**, v. 3, n. 7, p. 1803-1812, 2009.

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

YANG, X.; CHEN, C.; LI, J.; ZHAO, G.; REN, X.; WANG, X. Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants. **RSC Advances**, v. 2, n. 23, p. 8821-8826, 2012.

YU, C.; WANG, C.; CHEN, S. Facile Access to Graphene Oxide from Ferro-Induced Oxidation. **Scientific reports**, v. 6, 2016.

ZAGO, Jaqueline Francischetti. **Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas**. Tese de Doutorado. Brasília, DF: Universidade de Brasília, 2010.

ZHANG, W.; ZHOU, C.; ZHOU, W.; LEI, A.; ZHAN, Q.; WAN, Q.; ZOU, B. Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 87, n. 1, p. 86, 2011.

ZHANG, W.; HE, W.; JING, X. Preparation of a stable graphene dispersion with high concentration by ultrasound. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 32, p. 10368-10373, 2010.

ZHANG, X.; LEI, H.; CHEN, K.; LIU, Z.; WU, H.; LIANG, H. Effect of potassium ferrate (K₂FeO₄) on sludge dewaterability under different pH conditions. **Chemical engineering journal**, v. 210, p. 467-474, 2012.1

APÊNDICE A – Dados para os testes de adsorção com Azul de Metileno

Tabela A1 – Dados referentes ao ensaio de Ponto de Carga Zero

pH inicial	pH final OG0125	pH final OG0123
1	1,21	0,96
2	2	1,67
3	2,31	1,94
4	2,36	1,99
5	2,37	2,01
6	2,37	2
8	2,39	2,01
9	2,38	2
10	2,39	2,02
11	2,46	2,1
12	7,71	2,93
PCZ	2,37875	2,00875

Tabela A2 – Dados relativos aos testes de pH

p H	p H real sol. AM	Ci AM (mg.L ⁻¹)	Cf AM (mg.L ⁻¹) OG0123	Cf AM (mg.L ⁻¹) OG0125	q (mg.g ⁻¹) OG0123	q (mg.g ⁻¹) OG0125	% remoção OG0123	% remoção OG0125
2	2,17	94,848	2,066	0,972	131,4491	173,2797	97,82178	98,975202
4	4,25	96,008	1,405	0,427	134,029	176,4268	98,53658	99,555245
6	6,44	95,88	1,294	0,429	134,0049	176,1869	98,6504	99,552566
8	7,2	94,464	1,081	0,325	132,3005	173,7651	98,85565	99,655954
10	7,45	93,624	1,0315	0,346	131,1806	172,1759	98,89825	99,630437
12	10,32	73,184	0,0765	0,075	103,5752	134,9472	99,89547	99,897519

Tabela A3 – Dados referentes ao estudo de Equilíbrio – modelo de Langmuir

Am.	Ci (mg/L)	Ce OG0123 (mg/L)	Ce OG0125 (mg/L)	qe OG0123 (mg/g)	qe OG0125 (mg/g)	%Rem OG0123	%Rem OG0125	1/qe OG 0123	1/qe OG 0125	1/Ce OG 0123	1/Ce OG 0125
10	9,143	0,067	0,0445	12,8585	16,7943	99,2672	99,5133	0,0778	0,0595	14,925	22,472
20	18,63	0,1015	0,0885	26,2503	34,2246	99,4552	99,525	0,0381	0,0292	9,8522	11,299
50	47,914	0,221	0,165	67,569	88,1368	99,5388	99,6556	0,0148	0,0113	4,5249	6,0606
80	82,956	0,6675	0,2725	116,583	152,620	99,1954	99,6715	0,0086	0,0065	1,4981	3,6697
100	96,46	1,915	0,734	133,947	176,695	98,0147	99,2391	0,0075	0,0057	0,5222	1,3624
120	115,44	4,3875	2,081	157,334	209,242	96,1993	98,1973	0,0064	0,0049	0,2279	0,4805
200	200,97	21,072	16,321	254,871	340,832	89,5149	91,8789	0,0039	0,0029	0,0475	0,0613
300	315,48	71,736	55,708	345,325	479,496	77,2613	82,3418	0,0029	0,0021	0,0139	0,0179
400	418,86	161,91	131,73	364,034	529,995	61,3451	68,5504	0,0027	0,0019	0,0062	0,0076
500	521,93	242,8	212,12	395,458	571,858	53,4804	59,3585	0,0025	0,0017	0,0041	0,0047

Tabela A4 – Dados referentes ao estudo de Equilíbrio – modelos de Frenundlich e Tamkin

Am	Ci (mg/ L)	Ce OG0123 (mg/L)	Ce OG01 25 (mg/L)	qe OG01 23 (mg/g)	qe OG01 25 (mg/g)	%Rem OG01 23	%Rem OG01 25	ln qe OG0 123	ln qe OG01 25	ln Ce OG0 123	ln Ce OG0 125
10	9,143	0,067	0,0445	12,858	16,794	99,27	99,51	2,55	2,821	-2,70	-3,11
20	18,63	0,1015	0,0885	26,250	34,225	99,46	99,52	3,27	3,533	-2,29	-2,42
50	47,91	0,221	0,165	67,569	88,137	99,54	99,66	4,21	4,479	-1,51	-1,80
80	82,95	0,6675	0,2725	116,58	152,62	99,2	99,67	4,76	5,028	-0,40	-1,3
100	96,46	1,915	0,734	133,95	176,69	98,01	99,24	4,90	5,174	0,65	-0,31
120	115,4	4,3875	2,081	157,33	209,24	96,2	98,20	5,06	5,343	1,48	0,73
200	200,9	21,072	16,321	254,87	340,83	89,51	91,88	5,54	5,831	3,05	2,79
300	315,5	71,736	55,708	345,32	479,50	77,26	82,34	5,84	6,173	4,27	4,02
400	418,9	161,91	131,73	364,03	529,99	61,35	68,55	5,90	6,273	5,09	4,88
500	521,9	242,8	212,12	395,46	571,86	53,48	59,36	5,98	6,349	5,49	5,36

Tabela A5 - Dados referentes ao estudo de Equilíbrio – modelo de BET para líquidos

Am,	Ci (mg/L)	Ce OG0123 (mg/L)	Ce OG0125 (mg/L)	qe OG0123 (mg/g)	qe OG0125 (mg/g)	%Rem OG0123	%Rem OG0125	Ce/(Cs- Ce)qe OG0123	Ce/(Cs- Ce)qe OG0125
10	9,143	0,067	0,0445	12,8584	16,7943	99,2672	99,5133	1,652E-05	8,400E-06
20	18,63	0,1015	0,0885	26,2503	34,2246	99,4552	99,525	1,226E-05	8,199E-06
50	47,914	0,221	0,165	67,5691	88,1368	99,5388	99,6556	1,037E-05	5,937E-06
80	82,956	0,6675	0,2725	116,582	152,62	99,1954	99,6715	1,819E-05	5,664E-06
100	96,46	1,915	0,734	133,947	176,694	98,0147	99,2391	4,559E-05	1,32E-05
120	115,44	4,3875	2,081	157,334	209,242	96,1993	98,1973	8,964E-05	3,17E-05
200	200,97	21,072	16,321	254,871	340,832	89,5149	91,8789	0,0002808	0,0001601
300	315,48	71,736	55,708	345,325	479,496	77,2613	82,3418	0,0008523	0,0004473
400	418,86	161,91	131,73	364,034	529,995	61,3451	68,5504	0,0028962	0,0013526
500	521,93	242,8	212,12	395,458	571,858	53,4804	59,3585	0,0084476	0,0035887

Tabela A6 - Dados referentes ao estudo Cinético – modelo de pseudo-primeira ordem

Am.	Ci (ppm)	Cf Am OG0123 (ppm)	Cf Am OG0125 (ppm)	q OG0123 (mg/g)	q OG0125 (mg/g)	%Rem OG0123	%Rem OG0125	log(qe-qt) (OG0123)	log(qe-qt) (OG0125)
0	94,708	94,708	94,708	0	0	0	0	4,88092364	5,15681774
5	94,708	3,41	1,566	129,3466	171,9248	96,39946	98,3465	0,87784336	0,52251450
10	94,708	2,719	1,054	130,3256	172,8699	97,12907	98,88711	0,35538544	-0,2994922
20	94,708	2,181	0,824	131,0878	173,2944	97,69713	99,12996	-0,4086932	-1,1499510
30	94,708	2,091	0,688	131,2153	173,5455	97,79216	99,27356	-0,6217378	-2,723896
40	94,708	2,272	0,793	130,9589	173,3517	97,60105	99,16269	-0,2313742	-1,3492631
60	94,708	2,104	0,907	131,1969	173,1412	97,77843	99,04232	-0,588016	-0,7553276
90	94,708	1,892	0,601	131,4972	173,7061	98,00228	99,36542	-1,3661905	-
120	94,708	1,756	0,644	131,6899	173,6267	98,14588	99,32002	-2,7742123	-

Tabela A7 - Dados referentes ao estudo Cinético – modelo de pseudo-segunda ordem

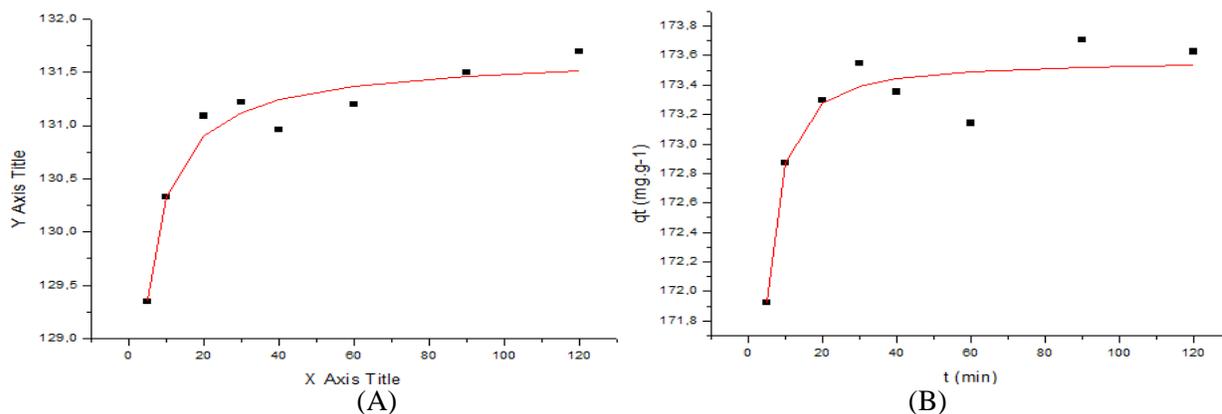
Amostra	Ci (ppm)	Cf Am OG0123 (ppm)	Cf Am OG0125 (ppm)	q OG0123 (mg/g)	q OG0125 (mg/g)	%Rem OG0123	%Rem OG0125	t/qt (OG0123)	t/qt (OG0125)
0	94,708	94,708	94,708	0	0	0	0	-	-
5	94,708	3,41	1,566	129,347	171,925	96,3995	98,3465	0,038656	0,029082
10	94,708	2,719	1,054	130,326	172,87	97,1291	98,8871	0,076731	0,057847
20	94,708	2,181	0,824	131,088	173,294	97,6971	99,13	0,15257	0,115411
30	94,708	2,091	0,688	131,215	173,545	97,7922	99,2736	0,228632	0,172865
40	94,708	2,272	0,793	130,959	173,352	97,601	99,1627	0,305439	0,230745
60	94,708	2,104	0,907	131,197	173,141	97,7784	99,0423	0,457328	0,346538
90	94,708	1,892	0,601	131,497	173,706	98,0023	99,3654	0,684425	0,518117
120	94,708	1,756	0,644	131,69	173,627	98,1459	99,32	0,911232	0,691138

Tabela A8 - Modelo pseudo-n ordem para amostra OG0123

Chi ²	R ²	
0,03676	0,95345	
Parâmetro	Valor	Erro
n	2,29752	0,45844
k	0,05044	0,04264
q _{eq}	131,718	0,29666

Tabela A9 - Modelo pseudo-n ordem para amostra OG0125

Chi ²	R ²	
0,03973	0,91458	
Parâmetro	Valor	Erro
n	1,79339	0,33634
k	0,16617	0,09684
q _{eq}	173,5666	0,15672

Figura A1 – Gráficos para os ajustes dos dados cinéticos das amostras OG0123 (A) e OG0125 (B) para o modelo de pseudo-n ordem.

Fonte: a autora

APÊNDICE B – Dados para os testes de adsorção com o efluente real

Tabela B1 – Dados do teste de dosagem do adsorvente para a amostra OG0123

Amostra	Cor (Hanz)	Branco (Hanz)	%Remoção de cor	Concentração de OG (g.L ⁻¹)	Turbidez (NTU)	Branco (NTU)	%Remoção
25	90	330	72,7272727	0,678692308	16,1	171,2	90,595794
30	94	353	73,3711048	0,569225806	16,5	179	90,782123
40	119,5	329,5	63,7329287	0,430390244	40,2	169	76,213018
50	166,5	336	50,4464286	0,346	73	174	58,045977
100	253,5	342	25,877193	0,174712871	131	176	25,568182
150	281,5	342	17,6900585	0,116860927	146,5	176	16,761364
200	298	341,5	12,7379209	0,087791045	156	176	11,363636
250	308	342,5	10,0729927	0,070302789	157,5	176	10,511364

Tabela B2 – Dados do teste de dosagem do adsorvente para a amostra OG0125

Amostra	Cor (Hanz)	Branco (Hanz)	%Remoção de cor	Concentração de OG (g.L ⁻¹)	Turbidez (NTU)	Branco (NTU)	%Remoção
25	86	330	73,9393939	0,520923077	13,9	171,2	91,880841
30	96,5	353	72,6628895	0,436903226	18,95	179	89,413408
40	120	329,5	63,5811836	0,330341463	45,1	169	73,313609
50	166,5	336	50,4464286	0,265568627	80,8	174	53,563218
100	236	342	30,994152	0,13409901	122	176	30,681818
150	267,5	342	21,7836257	0,089695364	141	176	19,886364
200	286	341,5	16,2518302	0,067383085	151,5	176	13,920455
250	298,5	342,5	12,8467153	0,053960159	158,5	176	9,9431818

Tabela B3 – Dados do teste de pH para a amostra OG0123

p H	p H real sol. AM	Branco Cor (uH) OG0123	Cor (uH) OG0123	% remoção OG0123	Branco Turb (NTU) OG0123	Turbidez (NTU) OG0123	% remoção OG0123
2	2,17	326	76,5	76,5337	191	16,05	91,5969
3	2,88	312	83	73,3974	172	15,75	90,843
4	4,01	340	90,5	73,3824	182	17,65	90,3022
5	5,02	328	87,5	73,3232	172	17,4	89,8837
6	5,92	344	94,5	72,5291	178	17,65	90,0843
8	7,95	336	92,5	72,4702	170	19,25	88,6765

Tabela B4 – Dados do teste de pH para a amostra OG0125

p H	p H real sol. AM	Branco Cor (uH) OG0125	Cor (uH) OG0125	% remoção OG0125	Branco Turb (NTU) OG0125	Turbidez (NTU) OG0125	% remoção OG0125
2	2,17	288	72	75	166	13,8	91,6867
3	2,88	283	77,5	72,6148	155	12,6	91,871
4	4,01	308	88	71,4286	162	15,1	90,679
5	5,02	303	86,5	71,4521	155	15,05	90,2903
6	5,92	314	95	69,7452	159	16,9	89,3711
8	7,95	303	109,5	63,8614	149	30,9	79,2617

Tabela B5 – Dados referentes aos ensaios cinéticos

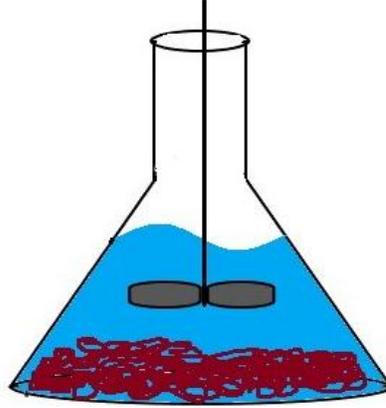
Am.	Branco cor (uH)	Cor OG0123 (uH)	Cor OG0123 (uH)	%Rem OG0123	%Rem OG0125	Branco turb	Turb OG01 23	Turb OG01 25	%Rem OG0123	%Rem OG0125
0	314,5	314,5	314,5	0	0	147	147	147	0	0
5	314,5	148,5	147	52,78219	53,25914	147	53,75	49,95	63,43537	66,02041
10	314,5	125	121	60,25437	61,52623	147	32,8	31,1	77,68707	78,84354
20	314,5	114,5	110,5	63,593	64,86486	147	28,45	25,25	80,64626	82,82313
30	314,5	113,5	110,5	63,91097	64,86486	147	24,3	23,95	83,46939	83,70748
40	314,5	112,5	115	64,22893	63,43402	147	23,95	24,15	83,70748	83,57143
60	314,5	108	109	65,65978	65,34181	147	21,3	23,35	85,5102	84,11565
90	314,5	99	97,5	68,52146	68,99841	147	15,55	15,85	89,42177	89,21769
120	314,5	103,5	106,5	67,09062	66,13672	147	19,4	21,4	86,80272	85,44218

Tabela B6 – Dados referentes aos testes com o efluente nas melhores condições obtidas

Amostra	Parâmetros					
	Cor (uH)	Turbidez (NTU)	STD (mg.L ⁻¹)	Condutiv. (mS.cm ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	p H
OG0125	103,50	23,45	1,564	2,849	283,28	4,5
OG0123	98,50	19,60	1,662	3,213	292,57	3,5
Tratamento convencional	279,00	27,50	2,360	3,836	370,65	6,5
Efluente bruto	442,00	223,00	1,541	2,872	724,80	6

ANEXO A – Dedução das fórmulas para cinética e equilíbrio de adsorção com base na “Cinética de Langmuir”

Figura A2 – Esquema de um aparato experimental para o processo de adsorção em batelada.



Fonte: a autora



Sendo A a espécie a ser adsorvida presente na fase fluida, e S o adsorvente na fase sólida.

1. Balanço de Massa referente ao adsorbato:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Taxa mássica do} \\ \text{material removido} \\ \text{na fase líquida} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Taxa mássica do material} \\ \text{adsorvido presente no} \\ \text{adsorvente} \end{array} \right)$$

$$-V_F \frac{dC_A}{dt} = m_S \frac{dq_A}{dt} \rightarrow -V_F dC_A = m_S dq_A$$

$$\text{Integrando: } (C_0 - C_A) = \frac{m_S}{V_F} q_A \rightarrow q_A = \frac{(C_0 - C_A)V_F}{m_S} \quad \square \quad X = \frac{m_S}{V_F}$$

Em que: V_F é o volume do fluido; C_0 e C_A são a concentração inicial da espécie a ser adsorvida (adsorbato), e a concentração de adsorbato variando com o tempo, respectivamente; m_S é a massa do adsorvente utilizada; q_A é a capacidade adsortiva.

2. Interpretando a cinética de adsorção segundo Langmuir:

$$\frac{dq_A}{dt} = r_A - r_D = K_A C_A (1 - \theta_A) - K_D \theta_A \quad (\text{A1})$$

$$\text{Em que: } \theta_A = \frac{q_A}{q_{A \text{ sat}}} = \frac{(C_0 - C_A)}{q_{A \text{ sat}} X} \rightarrow C_A = C_0 - \theta_A q_{A \text{ sat}} X$$

$$\text{Substituindo na equação (A1): } \frac{dq_A}{dt} = K_A (C_0 - \theta_A q_{A \text{ sat}} X)(1 - \theta_A) - K_D \theta_A$$

$$\frac{dq_A}{dt} = K_A C_0 - K_A C_0 \theta_A - K_A \theta_A q_{A \text{ sat}} X + K_A \theta_A^2 q_{A \text{ sat}} X - K_D \theta_A$$

$$\frac{dq_A}{dt} = K_A q_{A \text{ sat}} X \theta_A^2 + (-K_A C_0 - K_A q_{A \text{ sat}} X - K_D) \theta_A + K_A C_0 \quad (\text{A2})$$

$$\text{Ou: } \frac{dq_A}{dt} = K_A q_{A \text{ sat}} X \frac{q_A^2}{q_{A \text{ sat}}^2} + (-K_A C_0 - K_A q_{A \text{ sat}} X - K_D) \frac{q_A}{q_{A \text{ sat}}} + K_A C_0$$

$$\frac{dq_A}{dt} = K_A X \frac{q_A^2}{q_{A \text{ sat}}} + \left(\frac{-K_A C_0}{q_{A \text{ sat}}} - K_A X - \frac{K_D}{q_{A \text{ sat}}} \right) q_A + K_A C_0$$

Logo:

$$\frac{dq_A}{dt} = a q_A^2 + b q_A + c \quad (\text{A3})$$

$$\text{Onde: } a = \frac{K_A X}{q_{A \text{ sat}}} \quad b = \frac{-K_A C_0}{q_{A \text{ sat}}} - K_A X - \frac{K_D}{q_{A \text{ sat}}} \quad c = K_A C_0$$

3. No equilíbrio: $dq_A/dt \rightarrow 0$; $q_A \rightarrow q_{A \text{ eq}}$

$$0 = a q_{A \text{ eq}}^2 + b q_{A \text{ eq}} + c$$

$$q_{A \text{ eq}} = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} \rightarrow b = -2a q_{A \text{ eq}} - \sqrt{\Delta} \quad (\text{A4})$$

$$\text{Sendo: } \Delta = b^2 - 4ac$$

$$\sqrt{\Delta} = -2a q_{A \text{ eq}} - b \quad (\text{A5})$$

4. Elevando (A5) ao quadrado e substituindo Δ :

$$b^2 - 4ac = b^2 + 4ab q_{A \text{ eq}} + 4a^2 q_{A \text{ eq}}^2$$

Logo:

$$c = -b q_{A \text{ eq}} - a q_{A \text{ eq}}^2 \quad (\text{A6})$$

5. Substituindo (A4) e (A6) em (A3):

$$\frac{dq_A}{dt} = a q_A^2 + (-2a q_{A \text{ eq}} - \sqrt{\Delta}) q_A - b q_{A \text{ eq}} - a q_{A \text{ eq}}^2$$

$$\frac{dq_A}{dt} = a q_A^2 - 2a q_{A \text{ eq}} q_A - \sqrt{\Delta} q_A - (-2a q_{A \text{ eq}} - \sqrt{\Delta}) q_{A \text{ eq}} - a q_{A \text{ eq}}^2$$

$$\frac{dq_A}{dt} = aq_A^2 - 2aq_{Aeq}q_A + aq_{Aeq}^2 + \sqrt{\Delta}q_{Aeq} - \sqrt{\Delta}q_A$$

$$\frac{dq_A}{dt} = a(q_{Aeq} - q_A)^2 + \sqrt{\Delta}q_{Aeq} - \sqrt{\Delta}q_A$$

$$\frac{dq_A}{dt} = \sqrt{\Delta}(q_{Aeq} - q_A) + a(q_{Aeq} - q_A)^2$$

Logo:

$$\frac{dq_A}{dt} = K_1(q_{Aeq} - q_A) + K_2(q_{Aeq} - q_A)^2 \quad (\text{A7})$$

A equação acima representa uma equação de taxa híbrida, com uma ordem de reação variando entre 1 e 2.

6. Quando $K_2 \ll K_1$:

$$\frac{dq_A}{dt} = K_1(q_{Aeq} - q_A)$$

Para $t = 0$ e $q_A = 0$:

$$\ln(q_{Aeq} - q_A) = \ln q_{Aeq} - K_1 t \quad (\text{A8})$$

A equação A8 representa o modelo cinético de Lagergren de Pseudo-primeira ordem.

7. Quando $K_2 \gg K_1$:

$$\frac{dq_A}{dt} = K_2(q_{Aeq} - q_A)^2$$

Para $t = 0$ e $q_A = 0$:

$$\frac{t}{q_A} = \frac{1}{q_{Aeq}^2 K_2} + \frac{1}{q_{Aeq}} t \quad (\text{A9})$$

A equação A9 representa o modelo cinético de Lagergren de Pseudo-segunda ordem.

8. Já quando ocorre o equilíbrio:

$$\frac{dq_A}{dt} = r_A - r_D = K_A C_A (1 - \theta_A) - K_D \theta_A = 0$$

$$K_A C_A (1 - \theta_A) = K_D \theta_A \rightarrow \frac{K_A}{K_D} = \frac{\theta_A}{C_A - C_A \theta_A} = K_L$$

Em que K_L é a constante de Langmuir

$$K_L C_A - K_L C_A \theta_A = \theta_A \rightarrow K_L C_A = \theta_A (K_L C_A + 1)$$

$$\theta_A = \frac{K_L C_A}{1 + K_L C_A} = \frac{q_A}{q_{Asat}}$$

(A 10)

Dedução adaptada de: Liu, Shen (2008).