



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA – CCEN
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS – PGMTR

ALUIZ MAGNO ALVES DÍMPINO DE ASSIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO –
ÓXIDO DE COBALTO E SEU COMPORTAMENTO ADSORTIVO FRENTE AO
CORANTE ANIÔNICO *INDOSOL BLUE*

Recife

2020

ALUIZ MAGNO ALVES DÍMPINO DE ASSIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO –
ÓXIDO DE COBALTO E SEU COMPORTAMENTO ADSORTIVO FRENTE AO
CORANTE ANIÔNICO *INDOSOL BLUE*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

Co-orientador: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

A848s Assis, Aluiz Magno Alves Dímpino de
Síntese e caracterização do sistema óxido de grafeno reduzido
– óxido de cobalto e seu comportamento adsorptivo frente ao
corante aniônico *indosol blue* / Aluiz Magno Alves Dímpino de
Assis. – 2020.
92 f.: il. fig., tab.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2020.
Inclui referências e apêndice.

1. Óxido de grafeno reduzido. 2. Híbrido. 3. Coprecipitação. 4.
Método oxidativo Hummers. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago.
(orientadora). II. Título.

620.19

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2020-64

ALUIZ MAGNO ALVES DÍMPINO DE ASSIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO
– ÓXIDO DE COBALTO E SEU COMPORTAMENTO ADSORTIVO FRENTE AO
CORANTE ANIÔNICO *INDOSOL BLUE***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em Ciência de Materiais.

Aprovado em: 12/03/2020

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Profº. Dr. Ramón Raudel Pena Garcia (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Santiago Arias Henao (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas oportunidades que tem me proporcionado.

A minha família e minha companheira Valéria, pela força, paciência, apoio e incentivo.

Ao meu pai que sempre me deu apoio pra continuar em frente mesmo com as adversidades.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao meu orientador professor Dr. Eduardo H. L. Falcão pela orientação, paciência e confiança depositada em mim.

Ao meu co-orientador professor Dr. Walter Mendes de Azevedo pelas ideias e pelo material de pesquisa cedido durante a realização da pesquisa.

A professora Dra. Marilda N. Carvalho por liberar o Laboratório de Análise Mineral, Solos e Água (LAMSA) para a realização dos testes de adsorção.

As colegas Karol e Maysa por ajudarem na realização dos testes de adsorção.

Ao professor Dr. Devidson C. S. Sales (Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE)) pela ajuda na análise dos resultados dos testes de adsorção.

Aos técnicos do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pelas análises de difração de raios X e análise textural.

Ao Laboratório de Terras Raras (BSTR) pelas análises termogravimétrica.

Aos técnicos da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia de infravermelho.

Ao Sergio (Departamento de Física – UFPE) pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao grupo de pesquisa do professor Dr. Eduardo Falcão da qual fiz parte.

Ao amigos e colegas do Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) pelo ambiente de trabalho e apoio.

Aos amigos Stterfeson, Jeyse, Thiago, Aldebarã e Ricardo pelos bons momentos e pela ajuda em inúmeras ocasiões.

“Treinamento é tudo. O pêssego já foi uma amêndoa amarga; a couve-flor nada mais é do que um repolho com nível universitário” (TWAIN, 1907 apud PIAZZI, 2014, p. 55).

RESUMO

O presente trabalho consiste da síntese do óxido de grafeno reduzido (OGR), óxido de cobalto (Co_3O_4) e do híbrido de OGR- Co_3O_4 . O OGR foi obtido pelo método Hummers-Offeman, enquanto que o Co_3O_4 e o híbrido foram obtidos pelos métodos de coprecipitação seguido de tratamento térmico. Os materiais preparados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho e difração de raios X. Os resultados das caracterizações mostraram que foi possível sintetizar o híbrido OGR- Co_3O_4 e seus constituintes separadamente. Além das caracterizações analíticas, óxido de grafeno reduzido, óxido de cobalto e o híbrido OGR- Co_3O_4 tiveram suas áreas superficiais determinadas pelo método BET cujos valores foram 246,1, 47,90 e 91,97 m^2/g , respectivamente. O híbrido OGR- Co_3O_4 apresentou valor de ponto de carga zero (PCZ) igual a 1,64 e melhor adsorção para pH abaixo de 7. O híbrido sintetizado foi usado para investigar o processo adsorptivo frente a um corante aniônico, o *Indosol Blue*. Além disso, o equilíbrio de adsorção, a cinética de adsorção e os parâmetros termodinâmicos foram estudados. O equilíbrio de adsorção foi realizado nas temperaturas de 27, 35 e 45°C em pH 3,5 e faixa de concentração de 5 a 60 mg/L de corante com melhor adsorção de 794 mg/g para a temperatura de 27 °C. A cinética de adsorção mostrou uma adsorção máxima de 600 mg/g em 24 h de contato para concentração de 60 mg/L de corante com melhor modelagem para o modelo de Elovich. O estudo dos parâmetros termodinâmicos (ΔH° , ΔS° , ΔG°) revelaram que o processo de adsorção é exotérmico e espontâneo. O híbrido mostrou possuir um potencial como adsorvente, no entanto, possui limitações para processos adsorptivos em meios ácidos devido à presença de metais.

Palavras-chave: Óxido de grafeno reduzido. Híbrido. Coprecipitação. Método oxidativo Hummers. *Indosol Blue*. Adsorção.

ABSTRACT

The present work synthesized or reduced graphene oxide (rGO), cobalt oxide (Co_3O_4) and a hybrid of rGO- Co_3O_4 . rGO was used by the Hummers-Offeman method, while Co_3O_4 and the hybrid were used by coprecipitation methods followed by heat treatment. The selected and hybrid materials were characterized by scanning electron microscopy, thermogravimetry, infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The results of the displayed characterizations that were possible to be synthesized or rGO- Co_3O_4 hybrids and their own values. In addition to the analytical characteristics, reduced graphene oxide, cobalt oxide and OGR- Co_3O_4 hybrid had their surface areas applied by BET whose values were $246.1 \text{ m}^2/\text{g}$, $47.90 \text{ m}^2/\text{g}$ and $91.97 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. The rGO- Co_3O_4 hybrid also had the zero charge point (PCZ) investigated, or what was the value equal to 1.64 and the best adsorption for pH below 7. The synthesized hybrid was used to investigate the adsorptive process before a dye anionic, Indosol Blue. In this investigation, the adsorption balance, adsorption kinetics and thermodynamic parameters were studied. The adsorption equilibrium was carried out at temperatures of 27, 35 and 45°C at pH 3.5 and a concentration range of 5 to 60 mg/L of dye with better adsorption of 794 mg/g for a temperature of 27°C . A kinetics adsorption showed a maximum adsorption of 600 mg/g in 24 h of contact for a concentration of 60 mg / L of dye with better modeling for the Elovich model. The study of thermodynamic parameters (ΔH° , ΔS° , ΔG°) revealed that the adsorption process is exothermic and spontaneous. The hybrid has a potential as an adsorbent, however, it has permissions for adsorptive processes in media caused due to the presence of metals.

Keywords: Reduced graphene oxide. Hybrid. Coprecipitation. Hummers oxidative method. Indosol Blue. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Fórmulas estruturais de alguns corantes. (a) azul de metileno; (b) cristal violeta; (c) alaranjado de metila; (d) verde malaquita; (e) vermelho congo; (f) rodamina B.	21
Figura 2 –	Fórmulas estruturais dos corantes de acordo com a classificação de estrutura química. (a) antroquinona; (b) azo; (c) ftalocianino; (d) índigo; (e) nitro.	21
Figura 3 –	Imagem de grafeno de camada simples por técnica de imagem de campo escuro anular.	24
Figura 4 –	Representação da estrutura cristalina do grafeno com destaque a célula unitária.	24
Figura 5 –	Esquema ilustrativo dos processos de bottom up e top down para a obtenção do grafeno.	25
Figura 6 –	Estrutura molecular do óxido de grafeno com destaque aos principais grupos oxigenados.	28
Figura 7 –	Esquema das principais formas de empilhamento em materiais carbonáceos.	29
Figura 8 –	Resultados da dispersão do OG em diferentes solventes e sua estabilidade em função do tempo.	30
Figura 9 –	Etapas de transformação do grafite a óxido de grafeno reduzido. (a) Estrutura dos materiais: grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido; (b) as etapas para o processo de redução.	32
Figura 10 –	Célula unitária (esquerda) e célula primitiva (direita) da estrutura espinélio. Esferas azul escuro Co^{3+} , azul claro Co^{2+} e vermelhas O^{2-}	33
Figura 11 –	Diagrama esquemática de modelos estruturais de compósitos de grafeno e óxido de metal. (a) Modelo ancorado; (b) modelo envolto; (c) modelo encapsulado; (d) modelo tipo sanduíche; (e) modelo em camadas; (f) modelo misto.	35
Figura 12 –	Esquema representativo do adsorvente e adsorvato.	37
Figura 13 –	Determinação do PCZ de um hidrogel de OG/celulose. $\text{PCZ} = 6,5$	39
Figura 14 –	Isoterma de adsorção para o corante verde malaquita em folhas de grafeno para diferentes temperaturas.	40
Figura 15 –	Formas das isotermas de adsorção segundo a classificação IUPAC.	44

Figura 16 –	Imagem de microscopia eletrônica de varredura do OGR.	56
Figura 17 –	Imagem de microscopia eletrônica de varredura do Co_3O_4	57
Figura 18 –	Imagem de microscopia eletrônica de varredura do OGR- Co_3O_4	57
Figura 19 –	Espectro de infravermelho dos materiais puros: OGR (preto) e Co_3O_4 (vermelho).	59
Figura 20 –	Espectro de infravermelho do híbrido OGR- Co_3O_4	59
Figura 21 –	Difratogramas dos materiais puros: OGR (preto) e Co_3O_4 (vermelho).	60
Figura 22 –	Difratograma do híbrido OGR- Co_3O_4	61
Figura 23 –	Curvas de termogravimetria dos materiais puros: OGR (preto) e Co_3O_4 (vermelho).	63
Figura 24 –	Curvas de termogravimetria e DTG do híbrido OGR- Co_3O_4	63
Figura 25 –	Isoterma de adsorção-dessorção em nitrogênio dos materiais. (a) OGR; (b) Co_3O_4 ; (c) OGR- Co_3O_4	64
Figura 26 –	Efeito do pH sobre a capacidade adsortiva do corante <i>Indosol Blue</i> no híbrido OGR- Co_3O_4	66
Figura 27 –	Ponto de carga zero do híbrido em função do pH.	68
Figura 28 –	Isoterma de adsorção do corante adsorvido sobre híbrido (tempo de equilíbrio: 24 h e pH: 3,5). (a) 27°C; (b) 35 °C; (c) 45°C.	68
Figura 29 –	Gráfico de van't Hoff para determinação dos parâmetros termodinâmicos. Linha Azul (adsorção monocamada) e linha preta (adsorção multicamada). .	70
Figura 30 –	Efeito do tempo de contato na capacidade adsortiva do corante frente ao híbrido para a concentração de 60 mg/L a 27 °C.	73
Figura 31 –	Modelagem dos dados experimentais para os modelos: (a) pseudoprimeira ordem; (b) pseudosegunda ordem; (c) modelo de Elovich.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Estrutura molecular e principais propriedades físico químicas do corante <i>Indosol Blue</i> SF-GLp retiradas da FISPQ.....	54
Tabela 2 –	Resultados da área superficial e diametro médio dos poros dos materiais analisados.....	65
Tabela 3 –	Parâmetros da isoterma de adsorção para o modelo BET.....	70
Tabela 4 –	Parâmetros termodinâmicos para adsorção em monocamada.....	71
Tabela 5 –	Parâmetros termodinâmicos para adsorção em multicamadas.....	72
Tabela 6 –	Parâmetros cinéticos para os modelos cinéticos de PPO, PSO e ELO.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2 θ	Ângulo de Bragg
AFM	Microscopia de força atômica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BSTR	Laboratório de Terras Raras
C _e	Concentração no equilíbrio
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
C _f	Concentração final
CF	Constituição Federal
CFC	Cúbica de face centrada
CNHS	Análise elementar
C _o	Concentração inicial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVD	Deposição química à vapor
D	Diâmetro médio das partículas
d	Distância interplanar
DF	Departamento de Física
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DQF	Departamento de Química Fundamental
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimétrica Derivada
EDTA	Ácido etilenodiaminatetra-acético
EUA	Estados Unidos da América
ELO	Elovich
Eq.	Equação
FISPQ	Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GCE	Eletrodo de carbono vítreo
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
K ₁	Constante de adsorção para o modelo pseudoprimeira ordem
K ₂	Constante de adsorção para o modelo pseudosegunda ordem

K	Kelvin ou constante do formato da partícula
K_F	Constante de absorção de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir ou constante de adsorção de multicamada para BET
K_s	Constante de adsorção de monocamada para BET
LAMSA	Laboratório de Análise Minerai, Solos e Água
LQES	Laboratório de Química do Estado Sólido
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NMP	Metilpirrolidona
NP	Nanopartícula
OG	Óxido de grafeno
OGt	Óxido de grafite
OGR	Óxido de grafeno reduzido
PCZ	Ponto de carga zero
pH	Logaritmo negativo da concentração do hidrônio
P/P_o	Pressão relativa
PPO	Pseudoprimeira ordem
PSO	Pseudosegunda ordem
PTFE	Politetrafluoretileno
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q_m	Quantidade adsorvida máxima
q_t	Quantidade adsorvida em função do tempo
R^2	Coefficiente de correlação
R_L	Valor de separação
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	Rotações por minuto
SPM	Microscopia de Varredura por Sonda (do inglês <i>Scanning Probe Microscopy</i>)
T	Temperatura
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetraidrofurano
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFRPE	Universidade Federal Rural de Pernambuco

UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (do inglês, <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
α	Taxa de adsorção inicial
β	Constante de dessorção ou largura a meia altura
ΔG	Varição de energia livre de Gibbs
ΔH	Varição de entalpia
ΔS	Varição de entropia
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	19
1.1.1	Objetivo Geral	19
1.1.2	Objetivos Específicos	19
2	REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1	CORANTES.....	20
2.2	GRAFENO.....	23
2.3	GRAFENO OXIDADO E REDUZIDO: ROTAS DE SÍNTESE, ESTRUTURA, REDUÇÃO E PROPRIEDADES	26
2.3.1	Rotas de síntese	26
2.3.2	Estrutura	27
2.3.3	Propriedades	30
2.3.4	Redução	31
2.4	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBALTO (Co ₃ O ₄).....	33
2.5	APLICAÇÕES DO HÍBRIDO DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE COBALTO.....	35
2.6	ADSORÇÃO.....	37
2.6.1	Equilíbrio de adsorção	39
2.6.1.1	Isoterma de Langmuir	41
2.6.1.2	Isoterma de Freundlich.....	42
2.6.1.3	Isoterma de BET	43
2.6.2	Cinética de adsorção	45
2.6.2.1	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem.....	46
2.6.2.2	Modelo cinético de pseudosegunda ordem	46
2.6.2.3	Modelo cinético de Elovich	47
2.6.3	Estudo termodinâmico de adsorção	48
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
3.1	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFITE E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO TERMICAMENTE.....	50
3.2	SÍNTESE DO HÍBRIDO OGR-Co ₃ O ₄ E Co ₃ O ₄	50
3.3	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	51
3.4	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	51

3.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	52
3.6	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	52
3.6.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
3.6.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	53
3.6.3	Difração de raios X (DRX)	53
3.6.4	Análise termogravimétrica (TGA)	53
3.6.5	Análise textural	53
3.6.6	Efeito do pH e ponto de carga zero	54
3.7	ADSORBATO	54
3.8	TITULAÇÃO DE COMPLEXOMETRIA PARA DETERMINAÇÃO DE COBALTO COM EDTA	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	56
4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
4.1.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	59
4.1.3	Difração de raios X (DRX)	60
4.1.4	Análise termogravimétrica (TGA)	62
4.1.5	Análise textural	64
4.1.6	Efeito de pH e ponto de carga zero (PCZ)	66
4.2	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	68
4.3	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	70
4.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	73
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
5.1	PERSPECTIVAS	77
	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES	91

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de recursos hídricos por corantes sintéticos, metais pesados e compostos aromáticos vem sendo investigados há décadas. A presença desses contaminantes em ambientes hídricos representa uma questão séria, pois os efeitos adversos afetam tanto o ambiente quanto à vida humana que dependem desses recursos (FARGHALI et al., 2013; CHEN et al., 2013).

As indústrias têxteis, alimentícias, cosméticas, impressão e comida utilizam cada vez mais corantes a fim de colorir seus produtos, no entanto, o processamento de coloração apresenta uma taxa de fixação baixa direcionando uma grande parcela dos corantes usados para os efluentes industriais (SANGHI; BHATTACHARYA, 2002; DOTTO et al., 2011).

Com relação aos efluentes de indústrias têxteis, estes são compostos por misturas complexas de corantes, ácidos, sais, reagentes químicos auxiliares e eventualmente metais pesados. O contato dessas substâncias em seres humanos pode causar dermatites, alergias, irritações na pele, mutações e câncer (ROBATI et al., 2016).

Para evitar o contato de substâncias tóxicas, como corantes, derivadas de efluentes industriais com o ambiente e seres humanos, uma variedade de processos físico-químicos foram e continuam sendo usados com o intuito de removê-los de meios líquidos, como floculação, fotodegradação, membrana de filtração, adsorção, entre outros (AYAD; EL-NASR, 2010; WONG et al., 2003; ALWAN; ALSHAMSHI; JASIM, 2018). Porém, a adsorção vem sendo o método apontado pelos pesquisadores por apresentar uma alta eficiência, ser barato, de fácil operação e rápido emprego (RAFATULLAH et al., 2010; SHARMA et al., 2010; LI et al., 2013).

Para que a adsorção ocorra é necessário um material sólido, denominado adsorvente, que em contato com moléculas em meios fluidos, denominado adsorvato, sejam transferidas para a superfície do sólido. Os materiais que possuem propriedades, tais como alta área superficial, estabilidade química, estrutura porosa e alta adsorção, são considerados bons adsorventes (LINSEN; FORTUIN; BOER, 1970; IQBAL; ABDALA, 2013). Materiais que possuem as características citadas já utilizados comercialmente, são o carvão ativado, alumina, sílica gel e as zeólitas (DO, 1998).

Assim como o carvão ativado, outros materiais à base de carbono, como nanotubos de carbono, grafeno e seus derivados, constituem uma classe de materiais versáteis por serem capazes de se combinar tanto com outros materiais carbonáceos quanto outras classes de materiais, como polímeros, nanopartículas de metais e óxidos metálicos, moléculas biológicas

e orgânicas, ampliando a gama de aplicações para esses materiais (XU; WANG; HU, 2017; LENG et al., 2012; WANG; CHEN, 2015; CHEN et al., 2013).

Nas últimas décadas, o grafeno tem se destacado devido às suas propriedades físicas interessantes, como alta área superficial específica ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), alta transparência, força mecânica e condutividade elétrica e térmica (ZHU et al., 2010). Essas propriedades permitem aplicações do grafeno em várias áreas, como química, biotecnologia, física, ciências de materiais, nanociência e tecnologia. Entretanto, o grafeno é um material difícil de se obter em maiores quantidades através dos primeiros métodos desenvolvidos (EIZENBERG; BLAKELY, 1979; NOVOSELOV et al., 2004; BERGER et al., 2006). Sendo assim, o óxido de grafeno (OG) se tornou uma alternativa para se obter esse material. O OG é obtido pela oxidação química do grafite e através de processos redutores (químicos, térmicos e eletroquímicos), o OG é convertido a óxido de grafeno reduzido (OGR) cujas propriedades se aproximam às propriedades do grafeno puro (PARK; RUOFF, 2009).

O OG e OGR têm sido amplamente estudados como adsorventes para diversos corantes, metais pesados, gases, etc. (FARGHALI et al. 2013; LENG et al., 2012; WANG; CHEN, 2015). A capacidade desses materiais de se associarem com outros materiais por meio dos grupos funcionais superficiais faz com que seus compósitos/híbridos também sejam investigados com essa finalidade (LI et al., 2014; ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018; AL NAFIEY et al., 2017).

Dentre os óxidos metálicos já combinados e estudados com o OG e OGR está o óxido de cobalto (Co_3O_4) (SHI et al., 2012; ENSAFI; JAFARI-ASL; REZAEI, 2013; AL NAFIEY et al., 2017; WU et al. 2012). O Co_3O_4 é um óxido de metal de transição que possui propriedades magnéticas, óticas, eletroquímicas, atividade catalítica e eletrônica (YANHUA et al., 2010). Devido a essas propriedades são muito empregado em sensores de gás, dispositivos de baterias de íons Li, catalisador, sensor de estado sólido, material magnético, armazenamento de energia solar e recentemente para aplicações ambientais (LOU et al., 2008; ASKARINEJAD; BAGHERZADEH; MORSALI, 2010; MATE; SHIRAI; RODE, 2013).

Recentemente, diversos grupos têm demonstrado um grande interesse em estudar os processos adsorptivos que envolvam grafeno e nanopartículas de óxidos metálicos de metais de transição para a separação de corantes catiônicos e aniônicos da água (LI et al., 2014; ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018; AL NAFIEY et al., 2017). Entretanto, a utilização de materiais compostos por metais de transição como materiais adsorventes é ainda um ramo pouco explorado, principalmente em relação aos aspectos de equilíbrio, cinética e termodinâmica de adsorção, necessitando assim de uma ampliação desse estudo.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como motivação a ampliação dos estudos em adsorção voltado para materiais híbrido compostos por material de carbono e óxidos metálicos. As pesquisas mostram que a fração dos materiais que compõe esses híbridos tem grande influência nos resultados de adsorção. Os materiais de grafeno já se mostram muito efetivos em diversas condições quando se trata de adsorção de corantes aniônicos ou catiônicos e metais pesados. Por outro lado, os óxidos metálicos são poucos explorados principalmente os metais de transição quando se trata se estudos mais aprofundados. Como os híbridos podem ser sintetizados de diversas formas se torna necessário estudar como o método de síntese pode afetar no processo adsorativos para corantes. Neste estudo, um híbrido de OGR-Co₃O₄ foi sintetizado pelo método de coprecipitação e sua capacidade adsorativa foi avaliada para adsorção de um corante têxtil aniônico.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e verificar o potencial adsorptivo para o híbrido OGR- Co_3O_4 para aplicação em processo adsorptivo de corante aniônico usado por indústrias têxtil.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os materiais OGR por método térmico e Co_3O_4 e o híbrido OGR- Co_3O_4 pelos métodos de coprecipitação, seguido de tratamento térmico;
- Caracterizar os materiais sintetizados por técnicas térmicas, espectroscópicas, morfológica, estrutural e área textural;
- Realizar ensaios de equilíbrio de adsorção e cinética de adsorção;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção;
- Modelar os dados experimentais de equilíbrio pelo método BET e cinético utilizando os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e Elovich, respectivamente.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CORANTES

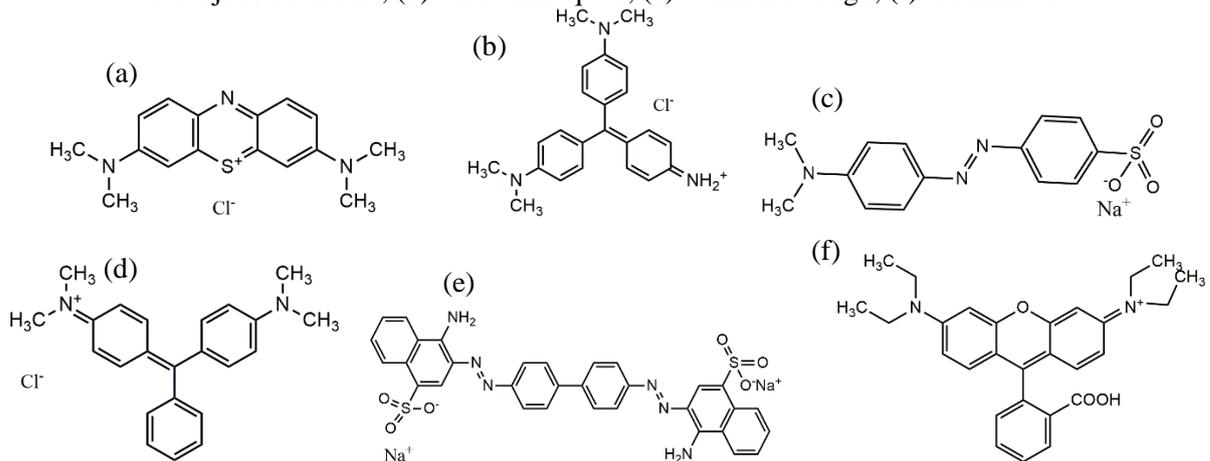
Todos os anos milhares de corantes são produzidos para serem usados como matéria-prima para diversos tipos de indústrias, como as de alimentos, papel, couro, plásticos, impressão, tintas, tecidos, entre outras (CHEN et al., 2013). Na indústria têxtil, o conjunto de procedimentos que engloba as transformações sofridas pelas fibras têxteis é conhecido como beneficiamento de tecido. O beneficiamento tem como objetivo melhorar as características físico-químicas das fibras têxteis e podem ser classificadas em primária (prepara as fibras para a coloração), secundária (engloba o tingimento) ou terciária (inclui o acabamento do produto final) (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996). Dessa forma, entre as etapas que uma fibra têxtil passa, a etapa de tingimento é crucial para o sucesso comercial de um produto têxtil, devido a padronagem e beleza da cor. Existem diversos métodos de tingimento, sendo que a escolha de qual método usar depende da natureza da fibra a ser tingida (natural ou sintética), tipo de corante, propriedades de fixação, considerações econômicas, entre outros fatores (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; GUARATINI; ZANONI, 2000).

Desse modo, o tingimento de uma fibra deve atender algumas características como afinidade, igualização, resistência e economia. A afinidade se refere à interação entre o corante e a fibra, a igualização se refere à cor que deve estar uniforme em toda a extensão da fibra, resistência se refere à durabilidade da cor sobre a fibra frente a agentes do desbotamento e a economia se refere ao uso de quantidades de produtos ou corantes necessárias para realização do processo. O tingimento possui três fases: a montagem, fixação e tratamento final (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996). A montagem é a fase na qual o corante é transferido para a fibra, a fixação ocorre principalmente por reações entre corante e fibra, seja por insolubilização do corante ou alteração da fibra por efeito da temperatura e o tratamento final consiste da remoção do excesso de corante não fixado (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; GUARATINI; ZANONI, 2000).

A fixação das moléculas contidas nos corantes normalmente é feita em solução aquosa e essa etapa pode se dar por interações iônicas, de hidrogênio, covalentes e Van der Waals. O tipo de interação que um corante pode ter com a fibra é determinadas pelos grupos funcionais que estão presentes na molécula representado por suas fórmulas estruturais como mostra a Figura 1 que exemplifica alguns corantes estudados pela literatura (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

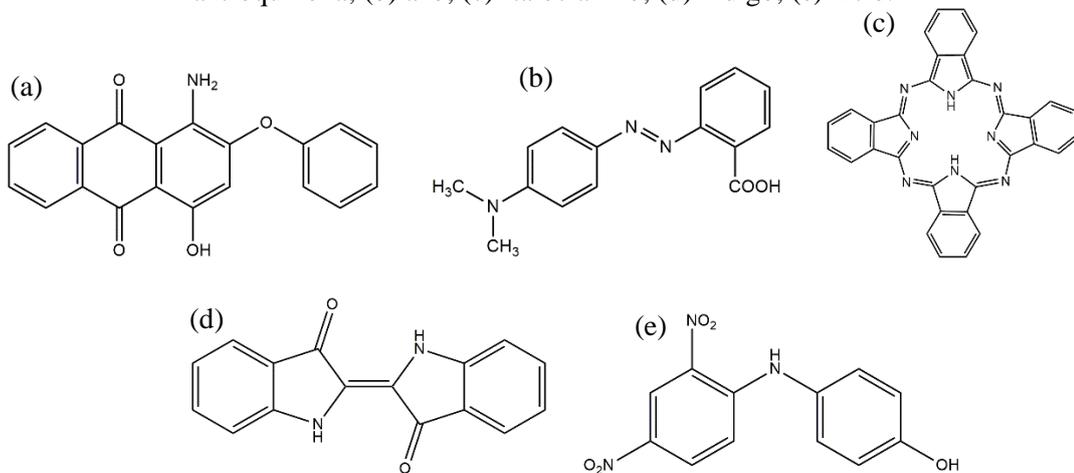
Além disso, os corantes podem receber classificações pelo tipo de estrutura química ou pelos métodos que são fixados as fibras têxteis. Com relação a classificação de estruturas, os corantes podem ser antroquinonas, nitro, nitroso, azo, indigoide, ftalocianino e enxofre (GÜRSES et al., 2016), sendo que o grupo de corantes mais representativo e empregado comercialmente é o azo que se caracterizam por grupos N=N ligados a grupos aromáticos (KUNZ et al., 2002). A Figura 2 mostra as fórmulas estruturais dos corantes segundo a classificação de estrutura química.

Figura 1 – Fórmulas estruturais de alguns corantes. (a) azul de metileno; (b) cristal violeta; (c) alaranjado de metila; (d) verde malaquita; (e) vermelho congo; (f) rodamina B.



Fonte: Al Nafey (2017); Li et al. (2014); Chen et al. (2013); Farghali et al. (2013); Chahkandi et al. (2017).

Figura 2 – Fórmulas estruturais dos corantes de acordo com a classificação de estrutura química. (a) antroquinona; (b) azo; (c) ftalocianino; (d) índigo; (e) nitro.



Fonte: Gürses et al. (2016).

Para a classificação pelo método de fixação tem-se: corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, à Cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (GUARATINI; ZANONI, 2000). Abaixo segue uma descrição breve de cada classificação de corante.

- Corante reativo: Corante que possui grupo eletrofílico capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas e é solúvel em água.
- Corante direto: Corante solúvel em água capaz de tingir as fibras de celulose por meio de forças de Van der Waals. Uma grande vantagem desse corante é o alto grau de exaustão durante a aplicação e como consequência, há diminuição do conteúdo de corante na água de rejeito.
- Corante azóico: Corantes insolúveis em água sendo formados sobre a fibra durante o processo de tingimento. O tingimento das fibras celulósicas é de alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade.
- Corante ácido: Corante aniônico portador de um a três grupos sulfônicos com solubilidade em água.
- Corante à Cuba: Corante baseado nos índigos, tioindigoides e antraquinoides. São aplicados insolúveis em água, no entanto, durante o processo são reduzidos se transformando em solúveis.
- Corante enxofre: Corante que após a aplicação se apresenta como macromoléculas com pontes de polissulfetos que são insolúveis em água. Além disso, os corantes de enxofre apresentam resíduos tóxicos.
- Corante dispersivo: corante insolúvel em água aplicado em fibras celulósicas ou fibras hidrofóbicas por suspensão. O tingimento ocorre com a presença de agentes dispersantes que estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre as fibras e o corante.
- Corante pré-metalizado: São úteis para tingimento de fibras proteicas e poliamida. Possuem grupos hidroxilas ou carbonilas na posição orto em relação ao grupo azo permitindo formação de complexo metálicos.
- Corante branqueador: também são conhecidos como branqueadores ópticos ou branqueadores fluorescente, sendo responsável por deixar as fibras mais brancas. Além de apresentar grupos carboxílicos ou etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos.

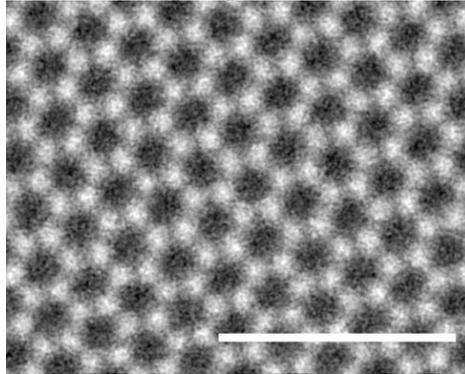
Devido a gama de corantes existentes e a necessidade de haver o descarte dos efluentes, a Lei Federal nº 9.433/97, regulamentada pelo decreto nº 50.877, da Constituição Federal (CF) juntamente com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 25 de abril de 2005, estipula que os efluentes industriais só poderão ser descartados mediante tratamento adequado. Esses materiais quando presentes em grandes quantidades na natureza geram impactos ambientais, como diminuição da demanda de oxigênio, além de oferecer um risco a saúde humana. Assim, as pesquisas buscam métodos cada vez mais eficientes para a remoção ou degradação de diversos tipos de corantes (BRASIL, 1997; 2005).

2.2 GRAFENO

De acordo com a definição da IUPAC (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*), o grafeno é “uma camada individual da estrutura do grafite, descrevendo sua natureza por analogia com um hidrocarboneto aromático policíclico de tamanho quase infinito” (FITZER et al., 1995). Apesar de ser um material componente do grafite, o grafeno só foi isolado em 2004 por Geim e Novoselov e hoje é considerado o material bidimensional mais fino existente. Essa descoberta rendeu aos pesquisadores o prêmio Nobel de Física de 2010. O grafeno serve como bloco de construção para outros materiais que são alótropos do carbono como os nanotubos de carbono e fulerenos (GEIM; NOVOSELOV, 2009). O termo grafeno também é usado na literatura para materiais grafíticos com até 3 camadas (SHAHIL; BALANDIN, 2012; EDA; CHHOWALLA, 2010; KRISHNAN et al., 2012).

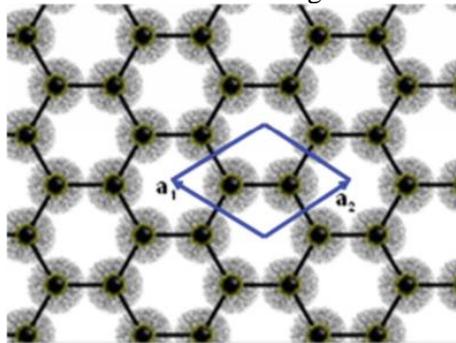
O grafeno é um cristal bidimensional que possui átomos de carbono ligados entre si por ligações covalentes, de comprimento igual a 1,42 Å, formando um arranjo hexagonal plano (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). A Figura 3 ilustra uma imagem de uma folha de grafeno obtida por microscopia de campo escuro anular por ângulo médio. A célula unitária, mostrada na Figura 4, tem dois átomos de carbono, sendo que a estrutura hexagonal é formada pelas ligações covalentes entre os carbonos com hibridização sp^2 . Três elétrons dos átomos de carbonos participam das três ligações do tipo sp^2 , e o elétron restante, que ocupa um orbital p, forma as ligações π - π que são mais fracas que as anteriores citadas. Este elétron do orbital p, que se localiza em orbital perpendicular ao plano do grafeno, é responsável pela maior parte das propriedades eletrônicas do material (KELLY, 1981).

Figura 3 – Imagem de grafeno de camada simples por técnica de imagem de campo escuro anular.



Fonte: Kotakoski et al. (2015).

Figura 4 – Representação da estrutura cristalina do grafeno com destaque a célula unitária.



Fonte: Morrow; Pearton; Ren (2016).

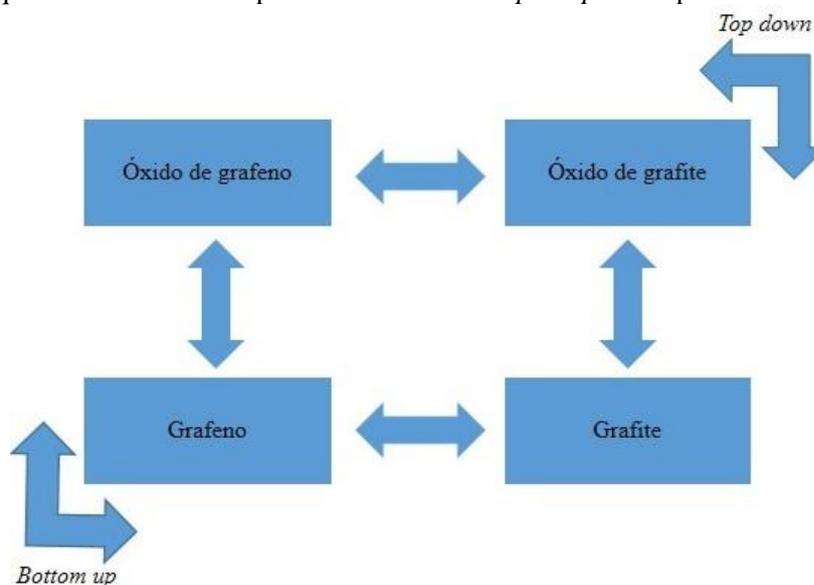
No espaço bidimensional, o grafeno pode apresentar diversos defeitos que influenciam nas suas propriedades, como defeitos topológicos (pentágonos, heptágonos e outras combinações), vacâncias, impurezas adsorvidas, adátomos, fraturas e assim por diante (ZHU et al., 2010). Estudos com microscopia eletrônica de transmissão (MET) demonstram a presença de dobras na estrutura das folhas que podem ter dimensões laterais de 8 até 10 nm e deslocamento de altura de 0,7 a 1 nm (MEYER et al., 2007). A análise da altura das folhas de grafeno em substrato de dióxido de silício também foi investigada por microscopia de varredura por sonda (SPM). Nesse estudo, as amostras de grafeno de camada simples obtidas por esfoliação mecânica apresentaram um alto grau de cristalinidade com variações em termos de altura em uma escala lateral pequena e nenhuma interferência induzida pelo substrato, devido a isso, esse material se mostra bem adaptado para avanços em sistemas altamente bidimensionais (STOLYAROVA et al., 2007).

Com relação as propriedades do material, o grafeno se mostra interessante e desperta bastante atenção do mundo científico para aplicações. Dentre as propriedades podemos citar a área superficial específica alta ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), alta transparência (97,7%), força mecânica excelente (1 TPa), flexibilidade, efeito de campo elétrico ambipolar forte, condutividade

térmica (5000 W/m K) e elétrica (10^6 S/cm) (BOLOTIN et al., 2008; BALANDIN et al., 2008; CAI et al., 2009; GEIM, 2009). Devido a essas propriedades, o grafeno se mostra 200 vezes mais forte que o aço e com uma resistividade elétrica de 10^{-6} Ω cm menor que a prata. Os derivados de grafeno, o óxido de grafeno (OG) e o óxido de grafeno reduzido (OGR) vêm sendo estudados com o intuito de se produzir materiais inovadores com propriedades melhoradas (CHEN et al., 2009).

A obtenção tanto do grafeno como seus derivados pode ser feita por técnicas *bottom up* ou *top down*. O método *bottom up* consiste em construir materiais nanoestruturados a partir de precursores moleculares ou atômicos, seguidos de reação ou crescimento de grão ou alto montagem de estruturas mais complexas. O método *top down* faz uso de materiais na sua forma *bulk* para produzir material nas escalas nano por remoção controlada de materiais (YU et al., 2013). A Figura 5 esquematiza a obtenção do grafeno por duas rotas sintéticas envolvendo processos *bottom up* e *top down* em relação a transição dos materiais. A primeira rota, representa a conversão direta do grafite a grafeno (esfoliação mecânica) e a segunda utilizando um método oxidativo (grafite, óxido de grafite, óxido de grafeno e grafeno). Processos químicos (síntese orgânica), termais (decomposição do carbetto de silício) ou catalíticos (decomposição química à vapor - CVD) são exemplos de métodos *bottom up*. Em contrapartida, a esfoliação mecânica (fita *Scotch*) e processos eletroquímicos são exemplos de métodos *top down* (AMBROSI et al., 2014; KOCHMANN; HIRSCH; WOLFBEIS, 2012).

Figura 5 – Esquema ilustrativo dos processos de *bottom up* e *top down* para a obtenção do grafeno.



Fonte: Adaptado de Kochmann; Hirsch; Wolfbeis (2012).

As folhas de grafeno podem ser obtidas por três métodos básicos. O primeiro método é chamado de microesfoliação mecânica e foi reportada por Novoselov et al. (2004), o segundo é denominado de crescimento epitaxial das folhas em carvão de silício em altas temperaturas e o último método para obter filmes de grafeno uniformes usa-se a deposição química à vapor (SUTTER; FLEGE; SUTTER, 2008; LI et al., 2009).

Uma das desvantagens dos primeiros métodos desenvolvidos para obtenção do grafeno era a impossibilidade de se obter o material em larga escala. No entanto, o método oxidativo Hummers-Offeman se tornou uma alternativa na produção de grafenos em larga escala por possibilitar usar grandes quantidades de grafite precursor. Nesse método, o grafite é oxidado para produzir um óxido de grafite, seguido de esfoliação por meio de banho ultrassônico para a produção de folhas de grafeno oxidado (óxido de grafeno) e finalizado por um processo de redução, se convertendo em material tipo grafeno (óxido de grafeno reduzido ou grafeno quimicamente modificado) (PARK; RUOFF, 2009).

2.3 GRAFENO OXIDADO E REDUZIDO: ROTAS DE SÍNTESE, ESTRUTURA, REDUÇÃO E PROPRIEDADES

2.3.1 Rotas de síntese

O óxido de grafite (OGt) foi descoberto por Brodie em 1859 enquanto explorava a estrutura do grafite através da reatividade de flocos de grafite. A experiência realizada baseou-se em colocar o grafite em contato com um oxidante (KClO_3) e ácido nítrico fumegante (HNO_3). O material resultante se mostra formado por basicamente carbono, hidrogênio e oxigênio com composição atômica variável, de acordo com a síntese aplicada. Brodie percebeu que o material possuía uma massa total maior que a massa do grafite precursor, sendo que a composição do OGt sintetizado pelo pesquisador foi de $\text{C}_{2,19}\text{H}_{0,80}\text{O}_1$. Os tratamentos oxidativos sucessivos realizados por Brodie (1859) mostraram um aumento na composição de oxigênio, no entanto, permanece constante a partir da quarta reação. Brodie também verificou que o material produzido era disperso em água e em meios básicos, não sendo solúvel em meios ácidos. Essas características deram origem ao nome de “ácido grafítico” (BRODIE, 1859).

Depois de 40 anos, o método desenvolvido por Brodie foi melhorado por L. Staudenmaier (STAUDENMAIER, 1898). Em sua proposta de síntese, Staudenmaier utilizou os mesmos reagentes iniciais, contudo, o clorato foi adicionado em alíquotas no decorrer da reação e, em seguida, o ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) foi adicionado para aumentar a

acidificação do meio. O resultado dessa experiência foi um grau de oxidação similar ao proposto por Brodie com uma razão C:O de 2:1 (STAUDENMAIER, 1898).

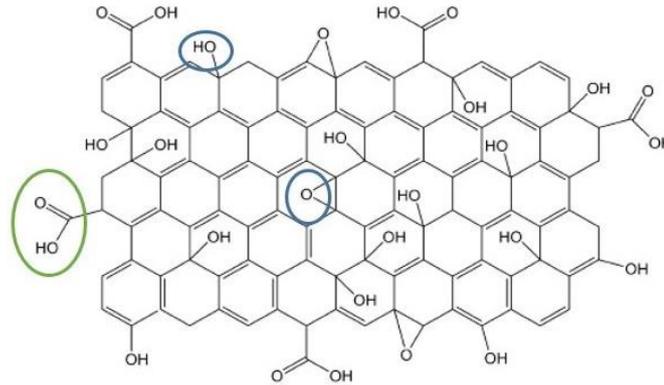
Aproximadamente 60 anos depois de Staudenmaier (1898), Hummers e Offeman (1958) desenvolveram uma síntese alternativa que usava os mesmos princípios, mas diferiam nos reagentes. Nesse método, o grafite era misturado com permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico concentrado obtendo uma oxidação semelhante às outras. A metodologia de Hummers e Offeman se mostrou bastante útil, pois é menos perigoso que as anteriores, devido à ausência da produção de gases tóxicos durante a síntese. A mistura do permanganato de potássio e do ácido sulfúrico produz um composto chamado de pentóxido de manganês (Mn_2O_7), que é o principal agente oxidante do grafite. Trömel e Russ (1987) mostraram que o Mn_2O_7 tem habilidade seletiva para oxidar ligações duplas alifáticas (TRÖMEL; RUSS, 1987).

Os métodos citados anteriormente são as rotas primárias para a obtenção de grafeno oxidado. No entanto, atualmente existem diversas modificações dessas rotas, seja em relação aos reagentes, usando-se diferentes misturas de ácidos, ou em relação ao tempo de reação (OLIVEIRA et al., 2018; KANG; SHIN, 2012).

2.3.2 Estrutura

A estrutura do OG se baseia em folhas de grafeno empilhadas contendo grupos oxigenados (hidroxilas, epóxidos e carboxilas), sendo que cada camada de OG é considerada uma rede multifuncional, como mostrado na Figura 6. A presença desses grupos oxigenados torna o material rico em defeitos devido às transformações de ligações sp^2 , contida no grafite, para sp^3 , e áreas não oxidadas. Além disso, os grupos oxigenados funcionam como centros ativos catalíticos em processos eletroquímicos e promovem sítios de ancoragem para funcionalização covalentes e não covalentes (CHEN; FENG; LI, 2012). A presença de misturas de hibridizações na estrutura torna o material semicondutor e amorfo (FALCÃO; WUDL, 2007). O estudo da estrutura do OG já vem sendo investigado há várias décadas desde a sua descoberta.

Figura 6 – Estrutura molecular do óxido de grafeno com destaque aos principais grupos oxigenados.



Fonte: Kucinski; Bajars; Kleperis (2013).

Mermoux, Chabre e Rousseau (1991) mostraram através de um estudo de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que o OG sintetizado por métodos oxidativos (Brodie, Staudenmaier e Hummers) apresentam grupos oxigenados, principalmente pontes de éteres, grupos hidroxila e carbonilas. O estudo mostrou uma concordância com a estrutura molecular sugerida na época por Ruess (1947) e Clause et al. (1957). Lai et al. (2012) investigaram as suspensões de OG produzidas com diferentes quantidades de KMnO_4 (20, 25, 30, 35 e 45 g) por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) e microscopia de força atômica (AFM), verificando que suspensão de poucas camadas (1-3 camadas) podem ser diferenciadas de amostras com multicamadas no UV-vis pela mudança na posição da banda em 230 nm, característico do cromóforo $\text{C}=\text{C}$ do material, seguido de um ombro em aproximadamente 300 nm referente ao cromóforo carbonila que são as bandas características do material. Outra conclusão importante é que as suspensões de OG sintetizadas com maior quantidade de oxidante produzem maior porcentagem de folhas de OG de camada simples, contrastando com os materiais com menor quantidade de agente oxidante (20 g) que apresentaram uma mistura de multicamadas e espessas camadas confirmadas nas análises de microscopia de força atômica (AFM) (LAI et al., 2012).

A análise do número de camadas de materiais gráfiticos como o OG também pode ser investigada através da difração de raios X (DRX). Huh (2014) utilizou essa técnica para calcular o número de camadas por meio da razão entre o tamanho do cristalito obtida pela equação de Scherrer (Equação 1), e a distância interplanar, calculada pela equação de Bragg (Equação 2), determinados por difração. Na equação de Scherrer, o D é o diâmetro médio das partículas, K é uma constante que depende do formato da partícula, λ é o comprimento de onda, β é a largura à meia altura e θ é o ângulo de difração. Para partículas bidimensionais como o grafeno, a

constante K tem valor de 0,89 (HUH, 2014). Na equação de Bragg, n é a ordem de difração e d é a distância interplanar.

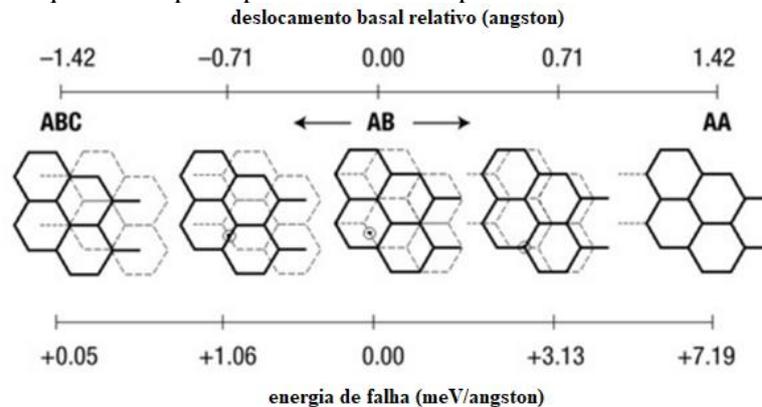
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Eq. (2)}$$

Jeong et al. (2009), através da manipulação do tempo de oxidação durante a síntese demonstraram o pico característico do padrão de raios X do OG. O estudo mostra o desaparecimento do pico característico do grafite em $2\theta = 26^\circ$ para a formação do pico $2\theta = 10^\circ$ do OG à medida que o tempo de oxidação aumenta até permanecer constante após o tempo 24 h.

Um estudo realizado para analisar o tipo de ordem de empilhamento do OG foi feito por Jeong e colaboradores (2008). Jeong et al. (2008) sintetizaram vários OG usando o método oxidativo Brodie simplificado e caracterizaram as amostras com diversas técnicas, como DRX, MET, análise elementar (CNHS), FTIR, Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Seus estudos verificaram que a ordem de empilhamento encontrada nesses materiais é do mesmo tipo daquela encontrada no grafite, ou seja, o empacotamento do tipo AB (WARNER; MUKAI; KIRKLAND, 2012). As ordens de empacotamento AB, AA e ABC encontradas em materiais de carbono estão ilustradas na Figura 7.

Figura 7 – Esquema das principais formas de empilhamento em materiais carbonáceos.



Fonte: Adaptado de Telling et al. (2003).

Apesar da estrutura simples, o OG pode sofrer diversas modificações estruturais por meio de tratamentos químicos, térmicos ou eletroquímicos em processos redutores. A redução será abordada com mais detalhes na subseção 2.3.4.

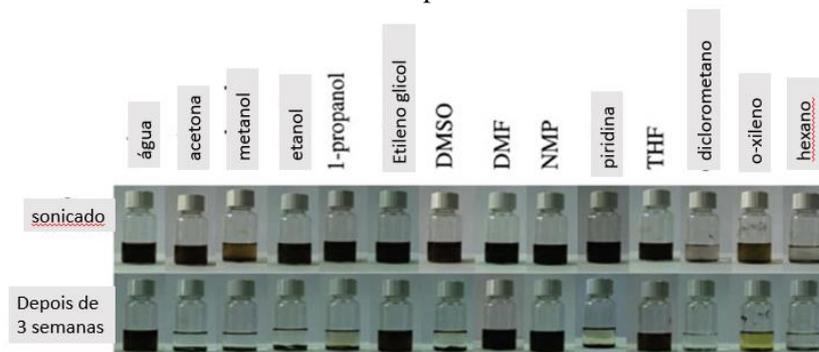
2.3.3 Propriedades

As propriedades de um material estão diretamente atreladas a sua composição química e à sua estrutura. O OG, por ser funcionalizado com grupos oxigenados, adquire propriedades de solubilidade, condutividade elétrica e antimicrobiana relevantes (NOVOSELOV, et al., 2004; WANG et al., 2008; BALANDIN et al., 2008).

Nakajima, Mabuchi e Hagiwara (1988) discutem em seu trabalho que o OG, por possuir alta higroscopicidade, funciona como um agente desidratante mais forte do que a sílica gel. Conseqüentemente, um método efetivo para se desidratar ou secar o OG seria usando o pentóxido de fósforo (P_2O_5). A secagem por outros métodos não se torna tão efetiva por causa da remoção ínfima das moléculas de água interlamelar que se ligam via por ligações de hidrogênio com os grupos funcionais das folhas.

A alta higroscopicidade influencia na dispersão do material em solventes polares, como a água e o etanol. A presença dos grupos oxigenados em abundância no material permite a formação de dispersões coloidais estáveis e possibilita a obtenção de folhas de grafeno em grandes quantidades. Paredes et al. (2008) verificaram a estabilidade do OG em treze solventes polares orgânicos (acetona, metanol, etanol, 1-propanol, etileno glicol, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), metilpirrolidona (NMP), piridina, tetrahydrofurano (THF), diclorometano, o-xileno e hexano) e também em água. Dos treze solventes orgânicos em uma concentração de 5 mg/mL somente cinco (THF, DMF, NMP, etileno glicol e água) mantiveram a sua estabilidade depois de três semanas. A dispersão em água revelou uma boa estabilidade do material. A Figura 8 ilustra os resultados obtidos para a dispersão de OG para diversos solventes depois de três semanas.

Figura 8 – Resultados da dispersão do OG em diferentes solventes e sua estabilidade em função do tempo.



Fonte: Adaptado de Paredes et al. (2008).

Com relação à condutividade elétrica, o OG possui alta densidade eletronegativa devido

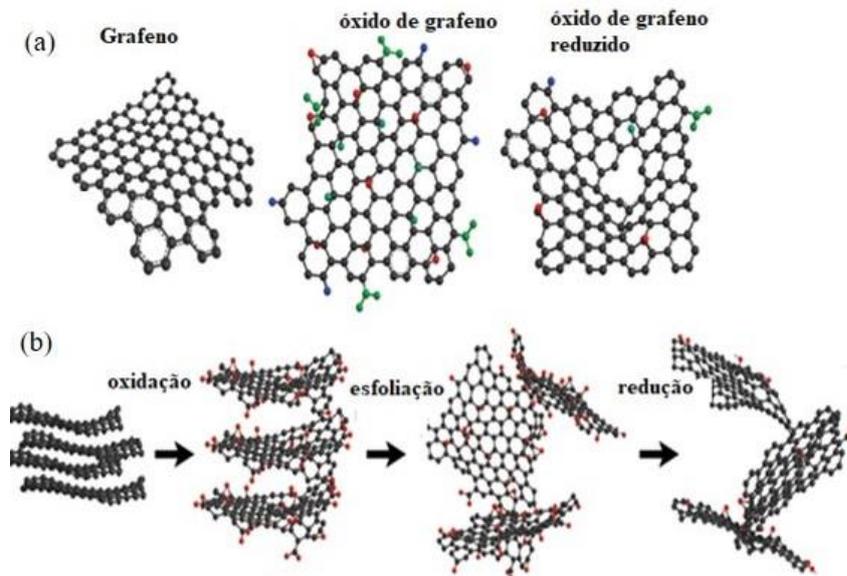
aos átomos de oxigênio nas folhas, como consequência apresenta um aumento da energia de gap, sendo assim, o OG apresenta uma alta resistência elétrica com valores de $10^{12} \Omega/\text{sq}$ ou maior, podendo ser considerado um material isolante (BECERRIL et al., 2008). Como a fração de hibridizações sp^2 e sp^3 no material muda à medida que há um processo de redução, observa-se uma transformação do material de isolante para semicondutor por meio da manipulação do gap de energia (EDA et al., 2009). Outras características que diferem de outros materiais grafíticos é a higroscopicidade, dispersabilidade em solventes polares e toxicidade frente a alguns tipos de células (ZHANG et al., 2009; CHANDRA; KIM, 2011; LORYUENYONG et al., 2013).

Vários relatos na literatura apontam a toxicidade de materiais de grafeno frente a bactérias e fungos. Esta toxicidade depende de parâmetros como pureza do material e o tamanho lateral das folhas (LIU et al., 2012; BARBOLINA et al., 2016).

2.3.4 Redução

A redução do OG a OGR tem como principal característica a conversão do material a uma estrutura semelhante à do grafeno puro, além disso, em termos de propriedades também se aproximam das propriedades do grafeno puro. Durante o processo de redução, a maioria das ligações do tipo sp^3 presentes no óxido são rompidas levando à reconstrução de algumas ligações sp^2 característica do grafeno/grafite, além de produzir defeitos como buracos. Estudos mostraram que mesmo após o processo de redução ainda há vestígios de grupos oxigenados mostrando que o material se difere do grafeno puro (BOUKHVALOV; KATSNELSON, 2008). Além disso, a redução provoca um processo de aglomeração irreversível e precipitação. Existem três métodos comuns para reduzir o OG: o método químico, térmico ou eletroquímico (DREYER et al., 2010). A Figura 9 mostra as transformações sofridas pela estrutura do grafite até a formação do OGR pelos métodos oxidativo e redutor. Nota-se que tanto o processo oxidativo quanto o processo de redutor gera diversos tipos de defeitos na estruturas das folhas sendo principal defeitos os buracos formados pela remoção dos grupos oxigenados.

Figura 9 – Etapas de transformação do grafite a óxido de grafeno reduzido. (a) Estrutura dos materiais: grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido; (b) as etapas para o processo de redução.



Fonte: Adaptado de Amieva et al. (2016).

O método químico é o mais utilizado para a redução, sendo que os reagentes como hidrazina e seus derivados, hidretos metálicos, hidroquinonas, vitamina C, uréia e borazano são os mais usados. O borohidreto de sódio (NaBH_4), um dos reagentes mais usados, não é efetivo para a redução de grupos epóxidos e ácidos carboxílicos, apesar de ser eficiente em reduzir espécies $\text{C}=\text{O}$, resultando na formação de grupos álcool que permanecem nas folhas (PERIASAMY; THIRUMALAIKUMAR, 2000). Esse método tem a desvantagem do uso de reagentes perigosos a saúde e o excesso deles podem inserir heteroátomos à amostra final (SHIN et al., 2009).

O método de redução térmica utiliza altas temperaturas para a remoção dos grupos oxigenados. Nesse processo, as altas temperaturas promovem a evolução de gás carbônico sendo acrescido de enorme pressão dentre das camadas do material. Uma consequência desse método é que ocorre a produção de defeitos estruturais (vacâncias e defeitos topológicos), principalmente na parte basal das folhas, e perda de massa (30%) durante o processo. Todos os defeitos produzidos afetam diretamente as propriedades eletrônicas do material (MCALLISTER et al., 2007; SCHNIEPP et al., 2006; KUDIN et al., 2008). Os dois métodos acima citados, apesar de serem eficazes, criam defeitos estruturais (buracos, por exemplo) que influenciam nas propriedades do material, principalmente elétricas e mecânicas (MCALLISTER et al., 2007).

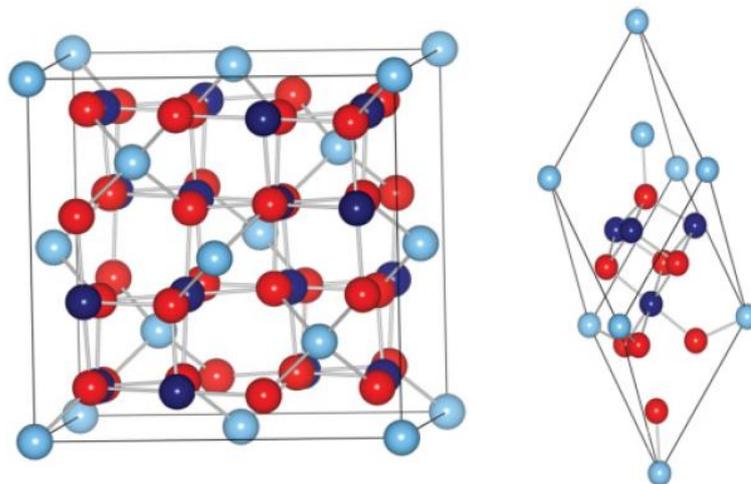
O método eletroquímico é menos nocivo à estrutura, além de realizar a redução de modo rápido, simples e econômico. Esse método pode ser executado tanto em filmes como em

soluções aquosas. A principal vantagem desse método em relação aos anteriores são as condições de reação branda, o controle do processo de redução e a disponibilidade de uma larga faixa de eletrólitos ambientalmente controlados para escolher. A desvantagem é que não permite uma produção do OGR em larga escala (KOTOV; DEKANY; FENDLER, 1996; PENG et al., 2011).

2.4 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBALTO (Co_3O_4)

O Co_3O_4 é um sólido inorgânico de metal de transição de coloração preta que possui estrutura do tipo espinélio. Em sua estrutura, os íons de cobalto se apresentam em dois estados de oxidação diferentes Co^{2+} e Co^{3+} que se encontram em sítios tetraédricos e sítios octaédricos, respectivamente, sendo que os átomos de oxigênio se encontram em um arranjo de empacotamento denso cúbico de face centrada (CFC) (CHEN; WU; SELLONI, 2011). Além disso, o Co_3O_4 é um semicondutor do tipo p possuindo um *band gap* indireto de 1,5 eV (YANG et al., 2010). A Figura 10 mostra a célula unitária e a célula primitiva do Co_3O_4 .

Figura 10 – Célula unitária (esquerda) e célula primitiva (direita) da estrutura espinélio. Esferas azul escuro Co^{3+} , azul claro Co^{2+} e vermelhas O^{2-} .



Fonte: Chen; Wu; Selloni (2011).

Diversos métodos de síntese são aplicados para a produção das nanopartículas de Co_3O_4 , como a rota solvotermal, decomposição térmica, microemulsão, sol-gel, coprecipitação, deposição química à vapor, micro-ondas, spray pirólise, síntese mediada por surfactante, redução, sonoquímica e processos mecanoquímicos (GRUTTNER, TELLER, 1999; GUO et al., 2001; CHEN, ZHANG, FU, 2007; BAYDI et al., 1994; WANG et al., 2007; KIM et al., 2006; MANE et al., 2002; RUMPLECKER et al., 2007; KUMAR, DIAMANT, GEDANKEN,

2000; LAI et al., 2008; BHATT et al., 2011; WANG et al., 2004). Os métodos de obtenção das nanopartículas (NPs) permitem produzir NPs em diferentes morfologias, como nanofios, nanotubos, nanofolhas, nanocristais, nanobastões, nanocubos, nanoesferas e esferas porosas (RYU et al., 2010; LOU et al., 2008; WANG et al., 2011; LIU et al., 2010).

As nanopartículas de Co_3O_4 apresentam propriedades interessantes, tais como magnetismo, capacitância teórica alta (3560 F/g), estabilidade eletroquímica alta, eletrônicas, eletro-ópticas, catalíticas, eletroquímicas e atóxica ao meio ambiente com características redox bem definidas (CHENG et al., 2010). O Co_3O_4 é paramagnético à temperatura ambiente, mas sofre uma transição de fase magnética em 40 K para antiferromagnético (GAWALI et al., 2018; HE; CHEN, 2007). No entanto, comportamento superparamagnético (BISHT; RAJEEV, 2010) e ferromagnético (FONTAÍÑA-TROITIÑO et al., 2014) tem sido observado nas NPs de acordo com a rota preparativa. Esses comportamentos resultam de características como tamanho e forma das NPs sintetizadas.

As aplicações desse material são amplas, sendo estudado principalmente para catálise heterogênea, sensores, dispositivos eletroquímicos, materiais magnéticos, baterias de íons lítio, supercapacitor, armazenagem de energia, material de emissão de campo, tratamento de água e biomédica (WANG et al., 2005; LOPES et al., 2006; POIZOT et al., 2000).

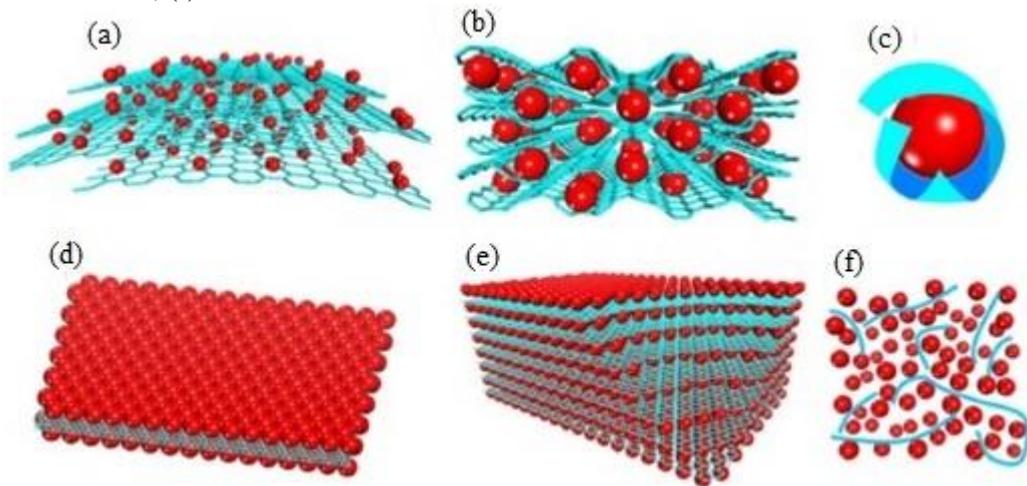
As principais vantagens do uso desse material são o baixo custo e abundância na natureza (LANG; YANG; XUE, 2011; LIMA-TENÓRIO et al., 2018) Porém, como desvantagem tem-se a condutividade elétrica pobre, baixa área superficial e catalítica, pois a aglomeração das partículas o limita, sendo necessário a combinação com outros materiais, como o grafeno e seus derivados (EZEIGWE et al., 2016).

A combinação do Co_3O_4 com compostos a base de grafeno apresenta uma melhoria sinérgica nas propriedades do Co_3O_4 puro. Além disso, a associação entre óxidos metálicos e grafeno apresenta as vantagens: supressão da mudança de volume do óxido metálico; supressão da aglomeração de óxido metálico e re-empilhamento de grafeno; dispersão uniforme de óxido metálico; rede altamente condutora e flexível; alta capacitância com boa capacidade de taxa; estabilidade cíclica aprimorada; e densidades aprimoradas de energia e potência (WU et al., 2012; KUCINSKIS; BAJARS; KLEPERIS, 2013).

Segundo Kucinskis, Bajars e Kleperis (2013), a combinação de óxidos metálicos com grafeno podem apresentar seis tipos de estruturas, do tipo: ancorado, envolto, encapsulado, tipo sanduíche, em camadas e misto, como mostrado na Figura 11. No ancorado (11-a), as nanopartículas de óxido metálico estão ancoradas na superfície do grafeno; no envolto (11-b), as partículas estão envolvidas por grafeno; o encapsulado (11-c), as partículas estão

encapsuladas em grafeno; tipo sanduíche (11-d), as partículas de óxido de metal são comprimidas entre duas camadas de grafeno; no modelo em camadas (11-e), as camadas da estrutura são alternadas entre nanopartículas de óxido de metal e grafeno; e o modelo misto (11-f), o grafeno e as partículas do óxido de metal são misturadas mecanicamente, formando uma rede condutora (WU et al., 2012; KUCINSKIS; BAJARS; KLEPERIS, 2013).

Figura 11 – Diagrama esquemática de modelos estruturais de compósitos de grafeno e óxido de metal. (a) Modelo ancorado; (b) modelo envolto; (c) modelo encapsulado; (d) modelo tipo sanduíche; (e) modelo em camadas; (f) modelo misto.



Fonte: Wu et al. (2012).

2.5 APLICAÇÕES DO HÍBRIDO DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE COBALTO

As aplicações do material OGR- Co_3O_4 se concentram nas áreas de catalisadores, supercapacitores, sensores eletroquímicos, baterias recarregáveis de íon lítio, biológicas e tratamento de água (YANG et al., 2012; DAI et al., 2013; WANG et al., 2015). Yang et al. (2012) sintetizaram microesferas mesoporosas de Co_3O_4 encapsuladas em grafeno através de uma abordagem simples de auto montagem para avaliar seu uso como anodo em baterias de íons lítio. Devido ao comportamento sinérgico entre os materiais, a nanoestrutura mostrou uma capacidade reversível alta e desempenho cíclico estável nos ensaios eletroquímicos realizados, comparado aos resultados do Co_3O_4 . Os resultados promissores revelaram uma boa alternativa na utilização desse tipo de material em sistemas de conversão de energia (YANG et al., 2012).

Outro trabalho que estudou a aplicação do híbrido de grafeno e Co_3O_4 foi o de Dai et al. (2013). Esses autores sintetizaram um compósito de Co_3O_4 -OG usando um método de decomposição-deposição em eletrodos de carbono vítreo (GCE) para aplicação como biosensor

eletroquímico de glicose. Os resultados de voltametria cíclica mostraram um aumento na atividade electrocatalítica provocada pelo sinergismo da habilidade electrocatalítica do Co_3O_4 com a larga superfície do OG comparado aos ensaios feitos somente com Co_3O_4 -GCE. Outra observação foi que através dessa combinação Co_3O_4 /OG/CGE, a glicose pode ser determinada sem nenhuma interferência severa e com uma boa estabilidade (DAI et al., 2013).

Na área de catalisadores, Wang et al. (2015) sintetizaram o compósito Co_3O_4 /grafeno baseado em esfoliação de fase líquida assistida por surfactante a fim de degradar o corante alaranjado II em água por ativação de peroximonosulfato. Os resultados mostraram que o material foi capaz de degradar o corante em 10 minutos e o catalisador pode ser reutilizado. Além disso, a atividade catalítica sofreu um decaimento após quatro ciclos sucessivos passando de 10 min para 16 minutos.

Na área de supercapacitor, Jana et al. (2018) sintetizaram pelo método hidrotermal e caracterizaram nanobastões de Co_3O_4 sobre um *template* de OGR e por meios de técnicas electroquímicas investigaram a capacitância específica do material que apresentou valor de 65,15 F/g. Investigação semelhante fez Wang et al. (2016) que sintetizaram um pseudocompósito de Co_3O_4 -OGR- Co_3O_4 crescido sobre uma folha de cobalto e verificaram que quando o material foi preparado a 200°C por 24 h sua capacitância específica apresentou valor de 2277,7 F/g.

Alsharaeh et al. (2015) sintetizaram um nanocompósito de OGR- Co_3O_4 contendo 8% de OGR e verificaram a sua ação antibacteriana contra a bactéria Gram negativa *Escherichia coli*. O ensaio microbiológico de difusão em disco mostrou uma zona de inibição do crescimento bacteriano de 12 mm, sendo esse comportamento não apresentado pelos componentes isolados.

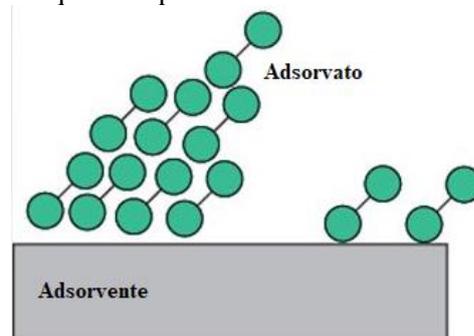
Recentemente, Al Nafiey et al. (2017) sintetizaram um nanocompósito OGR- Co_3O_4 com propriedade magnética para uso em remoção de corante e metais pesados. Resultados indicaram que o material foi capaz de remover o íon Cr (IV) com adsorção máxima de 208,8 mg/g e corantes aniônicos e catiônicos em menos de 2 minutos. Trabalho semelhante foi proposto por Alwan, Alshamsi e Jasim (2018) que sintetizaram um compósito de A-OGR/óxido de cobalto (sendo A= ácido cítrico) e analisaram seu comportamento adsorptivo para o corante Rodamina B por diversos parâmetros, como força iônica, tempo de equilíbrio, temperatura e efeito do pH. As isotermas de adsorção foram bem modeladas para Langmuir, Freundlich e Tempkin, assim como os parâmetros termodinâmicos que demonstraram que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico.

2.6 ADSORÇÃO

O processo adsorptivo vem sendo estudado há décadas com o propósito de reduzir a contaminação do meio ambiente por materiais tóxicos, como corantes, metais pesados, agrotóxicos, entre outros. A adsorção representa uma importância tecnológica e biológica tendo aplicação prática na indústria, por isso, busca-se procedimentos eficientes, por exemplo, no tratamento de água. As pesquisas com adsorção têm se destacado para reduzir de forma satisfatória os níveis de compostos tóxicos dos seus efluentes que retornarão ao meio ambiente (WANG; CHEN, 2015; LENG et al., 2012; MINITHA et al., 2017).

A adsorção tem como principal característica a transferência de massa, ou seja, a capacidade que determinados materiais sólidos têm de concentrar substâncias de fluidos líquidos ou gasosos em sua superfície separando-os dos componentes restantes. Os componentes adsorvidos se concentram na superfície externa do material, assim quanto maior for a superfície externa mais favorável será o processo adsorptivo. Geralmente, os materiais adsorventes são sólidos com presença de poros em sua superfície (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula sobre a superfície do material é denominada adsorvato, enquanto que, o material sólido na qual o adsorvato se concentra é denominado adsorvente, como mostra a Figura 12 (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 12 – Esquema representativo do adsorvente e adsorvato.



Fonte: eMedicalprep

Existem três mecanismos distintos que se baseia a separação por adsorção: mecanismo estérico, mecanismo de equilíbrio e mecanismo cinético. O mecanismo estérico leva em consideração a existência de poros com dimensões específicas (microporo, mesoporo e macroporo) permitindo que somente algumas moléculas adentre separando das demais presentes. No mecanismo de equilíbrio, os materiais sólidos podem acomodar diferentes adsorvatos em sua superfície, porém, somente aqueles adsorvatos que possuem maior afinidade

com a superfície do sólido terão prioridade. E por fim, o mecanismo cinético está baseado nas distintas difusividades das diversas espécies nos poros dos adsorventes, ou seja, por meio do tempo de contato as espécies mais difundidas terão preferência na adsorção (DO, 1998).

A adsorção recebe classificações a depender das forças intermoleculares envolvidas no processo. Existem duas classificações: a fisissorção e a quimissorção. A fisissorção ou adsorção física é caracterizada por interações fracas entre o material sólido (adsorvente) e o adsorvato, podendo ser atribuídas as forças de Van de Waals, que são similares as forças de coesão molecular. Por outro lado, a quimissorção ou adsorção química envolve troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas e o adsorvato resultando em uma reação química, logo pode ser considerada uma interação mais forte que a anterior. Apesar de serem processos distintos, os dois mecanismos não são completamente indissociáveis, pois, segundo Adamson e Gast (1997), ambos os processos podem em determinados casos serem descritos em termos de adsorção física. Outro ponto importante é que a adsorção química é muito específica, sendo assim, nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos para adsorver quimicamente o adsorvato, diferente da fisissorção que é inespecífica (NASCIMENTO et al., 2014).

Termodinamicamente, o calor envolvido nos dois processos também se difere, pois a fisissorção está em geral abaixo de 10 kcal/mol, ou seja, na ordem de uma condensação ou vaporização e a quimissorção acima de 20 kcal/mol (NASCIMENTO et al., 2014). As velocidades de adsorção não são critérios relevantes na análise do tipo de adsorção, pois dependem de fatores como a energia de ativação para a quimissorção e a ocupação de um meio poroso no caso da fisissorção (NASCIMENTO et al., 2014).

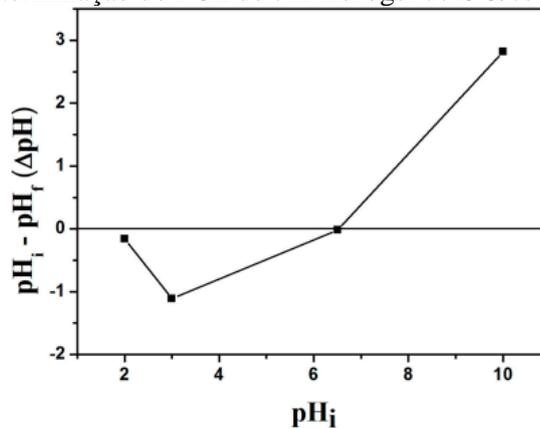
Existem diversos fatores que influenciam o processo de adsorção, tais como as propriedades do adsorvente, do adsorvato e as condições operacionais. Dentre as características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho de poro, densidade, grupos funcionais de superfície e hidrofobicidade do material. Para as propriedades do adsorvato têm-se: polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez e basicidade. Em termos de condições experimentais há a temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

Com relação as condições experimentais, a temperatura tem um papel importante, pois sua variação afeta a constante de velocidade de adsorção. Um aumento da temperatura tem como consequência o aumento da energia cinética do sistema aumentando a taxa de difusão intrapartícula do adsorvato. O aumento da temperatura também pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo que moléculas maiores possam ser adsorvidas (DO, 1998). Já a variação de pH possui influência relativa devido ao

grau de distribuição das espécies químicas na superfície do adsorvente, uma vez que as cargas superficiais são dependentes da composição e das características de superfície (DO, 1998).

Em função do pH pode-se determinar as cargas superficiais de um adsorvente pelo ponto de carga zero (PCZ) ou potencial zeta. O PCZ pode ser determinado por diversas técnicas sendo a titulação potenciométrica e o método de imersão as mais usadas (BOURIKAS; KORDULIS; LYCOURGHOTIS, 2005; FIOL; VILLAESCUSA, 2009). A Figura 13 ilustra a determinação do PCZ. O pH em que há um equilíbrio das cargas positiva e negativas em uma determinada superfície é conhecido como ponto de carga zero representado pelo cruzamento do gráfico com o valor 0 do eixo da ordenada (FIOL, 2009). Esse parâmetro permite prever a ionização de grupos funcionais de superfície e sua interação com metais em soluções. Para valores de pH abaixo do PCZ, a superfície é carregada positivamente enquanto que para valores acima, negativamente. O potencial zeta permite a mesma análise sendo o ponto no qual o potencial zeta é zero é conhecido como ponto isoelétrico (LENG et al., 2012).

Figura 13 – Determinação do PCZ de um hidrogel de OG/celulose. PCZ= 6,5.



Fonte: Chen et al. (2016).

2.6.1 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é um parâmetro essencial na obtenção de dados de um processo de adsorção. A adsorção acontece quando uma determinada quantidade de adsorvato se transfere para a superfície do adsorvente de modo a atingir um equilíbrio. No equilíbrio, a concentração de soluto na fase líquida (C_e) deve permanecer constante e desse modo pode-se determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e). Esse ensaio é realizado a partir do contato de uma massa fixa do adsorvente com concentrações iniciais variadas do adsorvato. Os dados experimentais obtidos permitem a construção de gráficos envolvendo a capacidade de

adsorção (q) versus C_e , que posteriormente é modelado com equações de isothermas permitindo calcular a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente (COONEY, 1999).

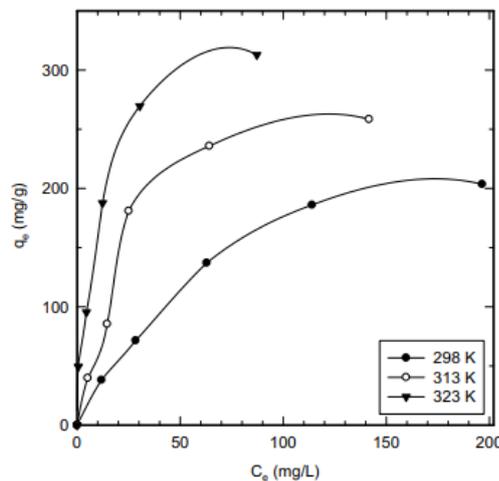
A obtenção do valor de C_e , após o equilíbrio ser atingido, ocorre pela separação do adsorvente do meio líquido por filtração de membrana ou papel ou centrifugação e analisa-se o sobrenadante para determinar a concentração residual de adsorvato (C_e). Essa determinação pode ser feita por técnicas como cromatografia gasosa ou líquida ou espectrofotometria no ultravioleta visível (NASCIMENTO et al., 2014). Já os valores de q , é necessário um cálculo de balanço de massa em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, que em termos matemáticos (ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018; LI et al., 2013):

$$q = (C_o - C_e)V/m \quad \text{Eq. (3)}$$

onde, q é a capacidade de adsorção, C_o é a concentração inicial do adsorvato, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio, V é o volume da solução e m é a massa do adsorvente (ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018).

A determinação de q e C_e permite a construção das isothermas de adsorção como representada na Figura 14. A palavra isoterma indica que o processo é realizado em temperatura constante podendo, assim, fazer bateladas em temperaturas diferentes produzindo um novo conjunto de dados. Em suma, as isothermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial (meio gasoso) ou concentração da fase líquida em uma determinada temperatura (LI et al., 2013).

Figura 14 – Isotherma de adsorção para o corante verde malaquita em folhas de grafeno para diferentes temperaturas.



Fonte: Fargali et al. (2013).

Existem muitas equações de isotermas propostas para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e (ALI; HULYA, 2010; MCKAY, 1996; OLIVEIRA et al., 2011; SOUSA NETO, 2012). Dentre os modelos mais importantes estão as equações de Langmuir e Freundlich, pois apresentam dois parâmetros tornando mais fácil a sua utilização, além de prever a capacidade máxima de adsorção do material (DO, 1998).

2.6.1.1 Isoterma de Langmuir

O modelo da equação de Langmuir é a mais usado para descrever o processo de adsorção, pois permite avaliar a capacidade de adsorção de vários solutos, inclusive dos menos estudados (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998). Esse modelo segue os seguintes pressupostos: existem números definidos de sítios, os sítios tem energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem entre si, a adsorção ocorre em monocamada e cada sítio só comporta uma molécula (LANGMUIR, 1918). Matematicamente, a equação é dada por:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. (4)}$$

onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g), q_m é capacidade máxima de adsorção (mg/g), K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg) e o C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

Quando um adsorvato é colocado em contato com o adsorvente e o sistema atinge um equilíbrio quer dizer que a velocidade com que a adsorção ocorre é igual a velocidade de dessorção no sistema (SOHN; KIM, 2005). A equação de Langmuir (Equação 4) pode ser rearranjada de forma linearizada para a determinação de K_L e q_m , como mostrado a seguir:

$$1/q_e = 1/q_m + 1/K_L q_m C_e \quad \text{Eq. (5)}$$

$$C_e/q_e = (1/q_m)C_e + 1/K_L q_m \quad \text{Eq. (6)}$$

$$q_e = q_m - (1/K_L)q_e/C_e \quad \text{Eq. (7)}$$

$$q_e/C_e = K_L q_m - K_L q_e \quad \text{Eq. (8)}$$

Das quatro equações linearizadas apresentadas acima, as duas primeiras (Equações 5 e 6) são mais usadas. Tendo como base a primeira equação (Equação 5), o gráfico $1/q_e$ versus $1/C_e$ produzirá uma linha reta (obtido pelo método de regressão linear) com inclinação $1/K_L q_m$ e interceptação $1/q_m$ (CHEN et al., 2013; MINITHA et al., 2017). Segundo Ho (2006), existe a preferência dos métodos não lineares aos lineares, pois o uso das quatro equações linearizadas podem provocar discordâncias entre os parâmetros obtidos para um mesmo conjunto de dados experimentais (HO, 2006).

Um indicativo também muito usado para o modelo de Langmuir é o valor de R_L (valor de separação) que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo adsorptivo (MINITHA et al., 2017). O R_L é obtido pela equação seguinte:

$$R_L = 1/1+K_L C_o \quad \text{Eq. (9)}$$

Em uma adsorção favorável cujo adsorvato prefere o sólido à fase líquida, o R_L tem valores entre 0 e 1. Se o R_L for maior que 1 significa que o adsorvato tem preferência pela fase líquida e se $R_L=1$ corresponde a uma isoterma linear (ERDOGAN et al., 2005).

2.6.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros a relacionar a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Esse modelo é aplicado a sistema não ideais, com superfícies heterogêneas e adsorção em múltiplas camadas (AYAWEI et al., 2015). Matematicamente a equação se apresenta da seguinte forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. (10)}$$

De forma linearizada aplicando logaritmos tem-se:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n(\log C_e) \quad \text{Eq. (11)}$$

onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g), C_e é a concentração no equilíbrio em solução (mg/L), $1/n$ constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_F constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$.

A partir de regressão linear é possível determinar K_F e $1/n$ e um gráfico q versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto de $\log K_F$. O modelo de Freundlich apresenta algumas características que devem ser levadas em consideração. Primeiro, o modelo não impõe que a cobertura se aproxime de um valor constante, ou seja, formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta. E segundo, a forma da equação mostra que o valor de q pode continuar a aumentar a medida que C_e aumenta. Porém, é possível perceber analisando o processo de adsorção que isso é fisicamente impossível revelando que o modelo não se ajusta bem para valores experimentais C_e elevados (COONEY, 1999; WANG; CHEN, 2015).

A equação de Freundlich indica que a energia dos sítios de adsorção é do tipo exponencial, ao contrário da de Langmuir que é uniforme. Entretanto, dados experimentais mostram que não é puramente exponencial considerando, assim, alguns sítios mais energéticos do que outros (COONEY, 1999).

Uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quanto maior for o valor de n maior será a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Com relação ao valor de $1/n$, se o valor for igual a 1 é um indicativo de que as energias nos sítios de adsorção são iguais, caso seja maior, significa que o adsorvato tem mais afinidade com o solvente sugerindo forte atração intermolecular entre adsorvente e solvente (DELLE-SITE, 2001). Além disso, é necessário saber que a equação de Freundlich não pode prever dados de equilíbrio de adsorção para concentrações muito elevadas, pois não haverá um ajuste condizente com a equação (COONEY, 1999; CHEN et al. 2013).

2.6.1.3 Isoterma de BET

O modelo teórico de Brunauer, Emmett e Teller (BET) tem como objetivo quantificar a adsorção em sistemas sólido-gás em multicamadas. Em adsorção de adsorvatos subcríticos, as moléculas primeiro adsorvem sobre a superfície do sólido como um processo de camadas e quando a pressão é alta o suficiente são formadas múltiplas camadas. Esse modelo prevê que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas não havendo limites ao número de camadas que podem se acomodar na superfície. Esse modelo possui aplicações em análises de distribuição de tamanho de poro e área superficial por fisissorção de N_2 (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Para sistemas sólido-líquido, o processo adsorptivo leva em consideração dois importantes fatores. Primeiro, a adsorção na superfície do sólido formando a monocamada, cujo processo é regido pelos sítios ativos inerentes ao sólido. E em seguida, a sorção em

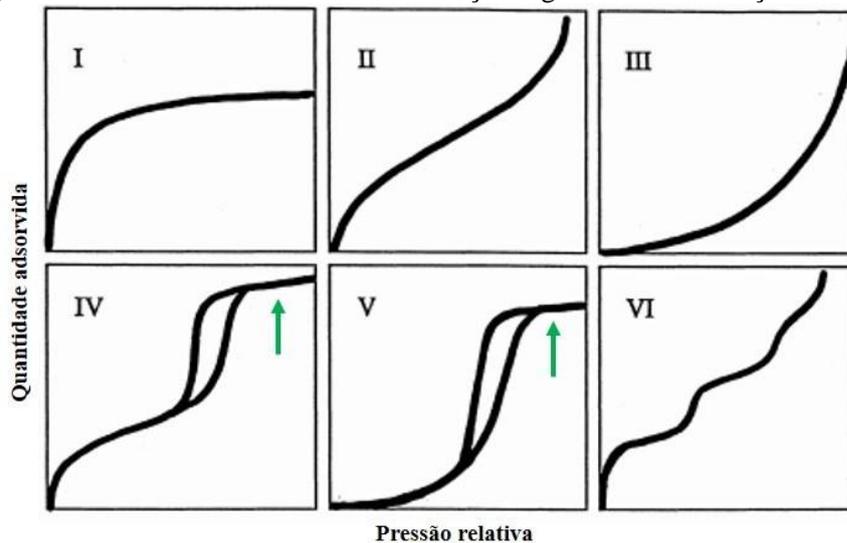
multicamadas, na qual moléculas do adsorvato se ligam as moléculas previamente adsorvidas na superfície do adsorvente criando novos sítios ativos de adsorção (SCHEUFELE et al., 2016). Levando em consideração as etapas acima, o modelo de BET matematicamente se apresenta como:

$$q_e = q_m K_s C_e / (1 - K_L C_e) (1 + (K_s - K_L) C_e) \quad \text{Eq. (12)}$$

onde, q_e é a quantidade total adsorvida (mol/g), q_m é a quantidade adsorvida nos sítios da superfície do adsorvente, K_L é a constante de equilíbrio para a monocamada, K_s é a constante de equilíbrio para as multicamadas e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio.

A equação de BET (Equação 12), seguindo as suposições propostas por Langmuir para uma superfície, é energeticamente homogênea e não há interação entre as moléculas do adsorvato se reduzida à equação de Langmuir (Equação 4). As isothermas de BET tem o formato do tipo “S”. As diferentes formas das isothermas de BET são derivadas do estudo de adsorção em sólidos reais (GOMES, 2011). Existem seis tipos de isothermas de acordo com a classificação IUPAC, como mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Formas das isothermas de adsorção segundo a classificação IUPAC.



Fonte: Adaptado de Donohue; Aranovich (1998).

A equação de BET é capaz de descrever os tipos de I a III, sendo que no tipo III, as forças entre o adsorvato e o adsorvente são menores do que entre as moléculas do adsorvato no estado líquido. Os tipos IV e V não são respaldados pela equação, pois a teoria indica a formação de camadas infinitas sobre o sólido e para esses dois tipos há um número limitado de camadas que podem ser formadas devido ao platô encontrado nas curvas (indicado pelas setas

verdes na Figura 15). A isoterma do tipo VI representa um processo de adsorção camada a camada em superfícies não porosas e altamente uniformes. A altura de cada patamar depende da capacidade adsorptiva de cada camada e a nitidez da etapa depende do sistema e da temperatura (SING et al., 1985; DONOHUE; ARANOVICH, 1998).

2.6.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é caracterizada pela taxa de remoção do adsorvato em um meio fluido em relação ao tempo, na qual haverá uma transferência de massa de um ou mais componentes do fluido para o interior do adsorvente por meio dos macroporos até regiões mais internas (NASCIMENTO et al., 2014). Existem diferentes processos a qual a cinética de adsorção pode ser conduzida: transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície (NASCIMENTO et al., 2014).

A transferência de massa externa se refere à transferência das moléculas do adsorvato para a superfície do adsorvente por meio de uma camada de fluido que envolve as partículas sólidas. Na difusão no poro, a molécula do adsorvato entra por meio do poro e a difusão na superfície corresponde a difusão das moléculas totalmente adsorvidas na superfície do poro (WEBER; SMITH, 1987). Além dos processos que conduzem a cinética de adsorção, fatores, como pH, temperatura, força iônica, concentração do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição dos poros, também podem influenciar na velocidade de adsorção (DO, 1998; NASCIMENTO, 2014).

Os adsorventes, em geral, apresentam uma larga distribuição de tamanho dos poros e os mecanismos de difusão envolvidos dependem do tamanho da molécula do adsorvato em relação ao tamanho do poro presente no adsorvente. A difusão pode ocorrer em macroporos ou microporos (NASCIMENTO, 2014).

A difusão em macroporos ocorre com facilidade, pois leva em consideração a diferença entre o tamanho da molécula e o poro do sólido. A taxa desse tipo de difusão é influenciada por parâmetros como: difusividade mútua entre o soluto e adsorvente, fator de tortuosidade, tamanho dos *pellets* e a concentração do soluto no sistema (DO, 1998).

A difusão em microporos é controlada pela resistência, sendo responsável pela seletividade de forma. O comportamento cinético pode ser modificado devido as diferenças entre as interações intermoleculares dos adsorvatos e a estrutura do microporo na região intracristalina. Nesta região, há uma dominância de efeitos estéricos e interações de campo potencial entre a molécula e os canais do poro (DO, 1998).

As análises dos resultados experimentais de cinética podem ser interpretadas por meio de modelos cinéticos, como os de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e o modelo de Elovich descritos nas seções 2.6.2.1 a 2.6.2.3 (DO, 1998; LI et al., 2013; NASCIMENTO, 2014).

2.6.2.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

A modelagem cinética de pseudoprimeira ordem foi desenvolvida pela primeira vez por Lagergren em 1898 e é expressa pela Equação 13 (LI et al., 2014). Esse modelo foi apresentado para descrever o processo cinético da adsorção sólido-líquido do ácido oxálico e do ácido malônico em carvão. Devido às limitações impostas na obtenção do modelo, bons resultados são obtidos em instantes iniciais (NASCIMENTO, 2014). Na forma linearizada a equação do modelo se apresenta como:

$$\log (q_e - q) = \log q_e - k_1/2,303 t \quad \text{Eq. (13)}$$

onde, q_e e q são as quantidades de moléculas adsorvidas no equilíbrio e no tempo respectivamente, k_1 é a constante de velocidade de adsorção de primeira ordem (L/mim) e t o tempo de adsorção (min).

A equação 13 se ajusta melhor nas primeiras etapas do processo de adsorção, ou seja, com adsorção de até 20% do soluto. Após isso, o modelo torna-se inaplicado devido à redução de sítios disponíveis e mudanças na concentração do soluto em meio líquido (SHEK et al., 2009).

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem recebe esse nome por se comportar como uma reação de primeira ordem, no entanto, ela é definida como reação de segunda ordem ou bimolecular. Nesse caso, um dos reagentes encontra-se em excesso ou é mantido em concentração constante quando comparado ao outro reagente, reduzindo a ordem global da reação a 1. Além disso, o modelo é largamente empregado para descrever adsorção de poluentes de águas residuais em diferentes campos (QIU et al., 2009; SANTOS, 2017).

2.6.2.2 Modelo cinético de pseudosegunda ordem

O modelo cinético de pseudosegunda ordem foi proposto inicialmente por Blanchard, Maunaye e Martin em 1984 (BLANCHARD; MAUNAYE; MARTIN, 1984). Em 1999, Ho e

McKay descreveram um processo cinético de adsorção de metais divalentes em turfa, na qual ligações químicas entre os íons metálicos e os grupos funcionais polares de superfície da turfa são responsáveis pela remoção dos íons, incluindo, assim, a quimissorção na análise (HO; MCKAY, 1999). O modelo cinético de pseudosegunda ordem é descrito aplicando a equação linearizada deduzida por Ho e McKay (1999) abaixo:

$$t/q = 1/k_2q_e^2 + (1/q_e) t \quad \text{Eq. (14)}$$

onde, k_2 é a constante da velocidade para a adsorção pseudosegunda ordem (g/mg min), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g) e q é a quantidade adsorvida em um determinado instante.

A partir dessa equação pode-se plotar um gráfico t/q versus t cujos valores de q_e e k_2 podem ser obtidos por meio do intercepto e pela inclinação da reta. Quando o modelo cinético de pseudosegunda ordem é aplicado, a plotagem do gráfico t/q versus t apresenta uma relação linear próxima a 1.

De forma semelhante ao modelo de pseudoprimeira ordem, os experimentos realizados para esse tipo de modelo reduz a ordem global de reação para 2. No entanto, a diferença de ambos os modelos estão no fato de que a lei cinética do modelo de pseudosegunda ordem está relacionada com as quantidades adsorvidas na superfície do adsorvente e no equilíbrio, por meio da adsorção de dois sítios ativos. Esse modelo tem sido aplicado com sucesso em processos adsorptivos de remoção de corantes, óleos e substâncias orgânicas em meios líquidos (WANG; CHEN, 2015; LI et al., 2013; SANTOS, 2017).

2.6.2.3 Modelo cinético de Elovich

Esse modelo foi proposto por Roginsky e Zeldovich em 1934 e usou-se para descrever a taxa de adsorção de monóxido de carbono em dióxido de manganês, sendo uma equação de quimissorção (AHARONI; TOMPKINS, 1970; LIU; LIU, 2008). Inicialmente, a equação de Elovich foi desenvolvida para estudos de adsorção de gases sobre superfície sólidas, porém tem sido aplicado para adsorção no meio líquido em corantes e metais (WU; TSENG; JUANG, 2002; LAZARIDIS; ASOUHIDOU, 2003). A equação não linear se apresenta da seguinte forma:

$$q_t = 1/\beta \ln (1 + \alpha\beta t) \quad \text{Eq. (15)}$$

Sua forma linear se apresenta como

$$q_t = 1/\beta \ln (\alpha\beta) + 1/\beta \ln (t) \quad \text{Eq. (16)}$$

onde, α é taxa de adsorção inicial (mg/ g min), β é a constante de adsorção (mg/ g), q_t é a quantidade de soluto adsorvido por quantidade de massa utilizada no tempo e t é o tempo (min).

2.6.3 Estudo termodinâmico de adsorção

A termodinâmica é um ramo da ciência que estuda a energia e suas transformações (BROWN; LEMAY JUNIOR; BURSTEN, 2005). Transformações tanto físicas quanto químicas estão associadas as variações de energia e a termodinâmica estuda essas variações por meio dos seus parâmetros, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. O fluxo de energia entre sistema e vizinhança pode ser usado para verificar se um determinado processo é espontâneo ou não, por exemplo, quando a energia deixa o sistema e a energia livre (ΔG) é negativa o sistema é classificado como exotérmico e espontâneo, enquanto que, o contrário é considerado endotérmico e não espontâneo (BROWN; LEMAY JUNIOR; BURSTEN, 2005; NASCIMENTO, 2014).

Esse tipo de análise em relação ao sistema pode ser estendida ao processo de adsorção, pois se trata de um fenômeno físico-químico. Na adsorção, forças atrativas permitem que determinadas moléculas recubram a superfície sólida de um determinado material de modo a haver uma liberação de energia. A energia livre de Gibbs pode ser calculada pela diferença entre as variações de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) a uma determinada temperatura através da equação (BROWN; LEMAY JUNIOR; BURSTEN, 2005):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq. (17)}$$

Desse modo, todo processo de adsorção tem como consequência uma liberação de energia que pode ser alta ou baixa dependendo do tipo de forças envolvidas no processo. Em processo que ocorre a fisissorção, os valores tendem a ser menos negativos que -25 kJ/mol, enquanto que valores mais negativos que -40 kJ/mol são caracterizados como quimissorção.

Os valores entálpicos não são absolutos e podem variar de acordo com a literatura mas é válida a tendência de que quanto maior a energia liberada, maior a tendência de formações de

ligações químicas (ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018; LI et al., 2014; FARGHALI et al., 2013).

Os parâmetros termodinâmicos em adsorção permitem: analisar vários pontos a respeito do processo como a espontaneidade, se é regido majoritariamente por contribuições entálpicas ou entrópicas, estimar a capacidade de adsorção máxima, fornecer informações sobre a heterogeneidade da superfície do sólido e indicar a natureza do processo (NASCIMENTO et al., 2014).

Os principais parâmetros termodinâmicos estudados são a constante de equilíbrio e as variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, sendo que esses parâmetros podem se correlacionar entre si, como mostrado nas equações abaixo (FARGHALI et al., 2013; ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018).

$$d(\ln K)/d(1/T) = - \Delta H^\circ/R \quad \text{Eq. (18)}$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad \text{Eq. (19)}$$

$$\ln K = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT \quad \text{Eq. (20)}$$

Esses parâmetros são estimados pelos valores obtidos das isotermas de adsorção em temperaturas distintas sendo necessárias no mínimo três pontos para que sejam usados no gráfico de van't Hoff (MCQUARRIE; SIMON, 1997).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFITE E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO TERMICAMENTE

A síntese do óxido de grafite (OGt) foi baseada no artigo de Hummer Junior e Offeman (1958) e seguiu o método oxidativo Hummer-Offeman modificado. A principal modificação aplicada foi realizar a síntese completa a temperatura ambiente sem o banho de gelo no ácido sulfúrico e o aquecimento da suspensão à 35 °C. O grafite precursor utilizado possui uma pureza de 99,99% com tamanho de partícula menor que 20 µm.

Desse modo, 1,0 g de grafite foi disperso em 60 mL de ácido sulfúrico concentrado, seguido da adição de 6 g de permanganato de potássio e 2 g de nitrato de potássio sob constante agitação e temperatura ambiente, permanecendo por 24 h. Em seguida, 40 mL de água destilada foram acrescentados vagarosamente provocando um aumento da temperatura do sistema até 100 °C por 30 minutos. Posteriormente, 80 mL de água destilada foram acrescentados para diluição e quando a dispersão atingiu a temperatura de 60 °C, 10 mL de peróxido de hidrogênio (30%) foi adicionado para reduzir o permanganato residual obtendo uma suspensão amarela. O material obtido foi lavado com água destilada e ácido clorídrico (10%) por centrifugação exaustiva (6000 rpm, 15 min) até o pH do sobrenadante alcançar o valor de 4-5 referente ao pH da suspensão do OG. Após a lavagem, o OGt foi seco em estufa a 70 °C por 24 h.

A síntese do óxido de grafeno reduzido (OGR) consistiu em tratar termicamente o OGt sintetizado no forno a temperatura de 400 °C por 4 h seguindo as mesmas condições que foi preparado o híbrido descrito na seção 3.2.

3.2 SÍNTESE DO HÍBRIDO OGR-Co₃O₄ E Co₃O₄

A síntese do híbrido seguiu a metodologia apresentada por Wang et al. (2011). Primeiro preparou-se o precursor de OG-Co(OH)₂. Para isso, 0,33 g de OGt foi disperso em 100 mL de água destilada com agitação, seguido de esfoliação em banho ultrassônico por 1 h. Após esse procedimento, a dispersão de óxido de grafeno (OG) foi levada a chapa para agitação constante em temperatura ambiente. Adicionou-se 1 g de cloreto de cobalto hidratado (CoCl₂.6H₂O) em 10 mL de água destilada que posteriormente foram adicionados a dispersão de OG gradativamente. Essa mistura resultante foi agitada por 24 h a temperatura ambiente (25°C). Em seguida, 1 mL de solução de hidróxido de amônio 30% foi adicionada cujo o pH subiu para

9, a qual foi deixada em agitação por mais 12 h a temperatura ambiente. Após o término desse tempo, o material resultante foi lavado com água destilada e etanol através de 3 ciclos de centrifugação (6000 rpm, 15 min) cada solvente e seco em estufa a 70 °C por 24 h para a obtenção do OG-Co(OH)₂.

Para a finalização do híbrido OGR-Co₃O₄ foi realizado um tratamento térmico sob ar atmosférico em forno do OG-Co(OH)₂ à 400 °C por 4 h obtendo, assim, o OGR-Co₃O₄. O Co₃O₄ foi sintetizado pelo método de coprecipitação usando os mesmos parâmetros descritos acima, no entanto, sem a presença do material carbonáceo.

3.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

O estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado no Laboratório de Análise Minerais, Solos e Água (LAMSA) pelo método de batelada, utilizando concentrações do corante *Indosol Blue* na faixa de 5 a 60 mg/L em três temperaturas distintas 27°, 35° e 45 °C. Os dados experimentais obtidos nesse ensaio serão usados posteriormente na análise dos parâmetros termodinâmicos (seção 3.4).

O procedimento consistiu em preparar soluções aquosas de corante *Indosol Blue* em diferentes concentrações (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 mg /L) com pH de 3,5 e colocá-las em contato por 24 h com 10 mg do híbrido OGR-Co₃O₄ até atingir o equilíbrio, ou seja, quando a quantidade adsorvida se mantiver constante. Em seguida, alíquotas foram filtradas e analisadas por meio de análise UV-Vis para determinação de corante remanescente. Esse ensaio foi realizado em *shaker* termostático a velocidade de 150 rpm.

A quantidade adsorvida do corante sobre a superfície do material foi determinada pela equação:

$$q_e = (C_o - C_e) V / m \quad \text{Eq. (21)}$$

onde, q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio, C_o e C_e são as concentrações iniciais e no equilíbrio, V é o volume e m é a massa do sólido. O ensaio foi realizado em duplicata.

3.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção analisados para o híbrido OGR-Co₃O₄ foram a energia livre de Gibbs, entalpia e entropia. Esses parâmetros são importantes,

pois eles revelam a condição final do sistema, indicando se o processo é espontâneo ou não e se há liberação de energia ou não.

As equações (17), (19) e (20) foram utilizadas para os cálculos dos parâmetros utilizando os dados obtidos pelas isotermas de adsorção por meio do programa de gráficos.

3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético de adsorção foi realizado no Laboratório de Análise Mineral, Solos e Água (LAMSA) pelo método de batelada e teve como objetivo determinar o tempo de equilíbrio do adsorvato sobre o adsorvente.

Usando erlenmeyers de 250 mL, 10 mg do híbrido OGR- Co_3O_4 foi colocado em contato com 100 mL da solução do corante *Indosol Blue* em pH igual a 3,5, concentração 60 mg/L e temperatura de 27 °C. As alíquotas foram misturadas em *shaker* termostático a uma velocidade de 150 rpm por 24 h. Em seguida, as alíquotas foram filtradas e analisadas para determinar a concentração do corante remanescente.

A concentração de corante adsorvido no tempo por grama de material sólido (q_t , mg/g) foi determinado pela aplicação da seguinte equação:

$$q_t = (C_o - C_e) V / m \quad \text{Eq. (22)}$$

onde, q_t é a concentração adsorvida, C_o é a concentração inicial, C_e é a concentração no equilíbrio, V é o volume e m a massa do material.

3.6 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras de Co_3O_4 , OGR e Co_3O_4 -OGR foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram maceradas e depositadas em um pedaço de fita adesiva dupla face de carbono apoiada sobre um suporte metálico e, em seguida, foram metalizadas com uma película de 10 nm de ouro. As imagens foram obtidas no departamento de Física (DF) e no Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) usando um microscópio Tescan, modelo Mira3.

3.6.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker IFS-66 (EUA) com transformada de Fourier em uma faixa de varredura de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr) colocando-se uma pequena quantidade de amostra em pó. As amostras foram analisadas na Central Analítica do DQF.

3.6.3 Difração de raios X (DRX)

Os padrões de raios-X para as amostras foram realizados na forma de pó. As amostras foram medidas em um difratômetro de raios-X da Brucker D8 Advanced com fonte de cobre ($K_{\alpha} = 1,54056$), voltagem 40 kV, corrente 40 mA e filtro de níquel. O intervalo de 2θ foi de $5-70^{\circ}$ e incremento de $0,02^{\circ}$. As análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.6.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas com os materiais na forma de pó. O equipamento utilizado foi DTG-60 da marca Shimadzu. Foi utilizado nas análises uma atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e faixa de temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para a determinação da quantidade de carbono no híbrido a análise foi realizada em ar atmosférico sem fluxo. As análises foram feitas no Laboratório Terras Raras (BSTR) no DQF.

3.6.5 Análise textural

Para a análise da área superficial dos materiais foi utilizado o método de adsorção de nitrogênio a temperatura do N_2 líquido de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, equipamento ASAP 2600 da Micromeritics. Cerca de 200 mg dos materiais foram submetidos a degaseificação sob vácuo, a temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h. As isotermas de adsorção obtidas na faixa de 0,01 a 0,95 tiveram os dados de volume de gás adsorvidos em função da pressão parcial correlacionados com modelos matemáticos para a determinação de suas áreas superficiais pelo método de BET para gases. As análises foram realizadas no CETENE.

3.6.6 Efeito do pH e ponto de carga zero

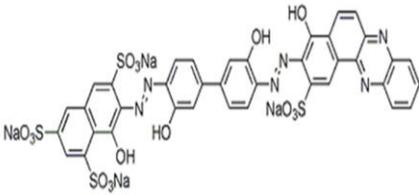
O procedimento da determinação do ponto de carga zero consistiu em preparar misturas de 10 mg do híbrido OGR-Co₃O₄ em 30 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial determinados por pHmetro (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12 e 13) ajustados com NaOH 0,1M e HCl 0,1M e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial.

Para o efeito do pH na adsorção utilizou-se uma ampla faixa de pH (1, 3, 5, 7, 9, 11 e 14), ajustados com soluções de HCl 0,1M e NaOH 0,1M. Uma amostra de 60 mL da solução de corante, preparadas na concentração de 60 mg/L, foi colocada em contato com 10 mg de cada material em frascos erlenmeyer (250 mL) por 120 min, sob agitação de 150 rpm. As amostras foram então filtradas com filtro hidrofílico PTFE (politetrafluoretileno), poro 0,22 µm (Analítica). As concentrações residuais do corante em solução foram analisadas por UV-vis. Os ensaios foram realizados no LAMSA.

3.7 ADSORBATO

O adsorbato escolhido foi o *Indosol Blue*, que é classificado como um corante direto devido a presença dos grupos sulfônicos acompanhados do grupo azo e em termos de estrutura como azo de coloração azul. Esse corante é usado pelas indústrias têxteis na coloração de fibras de algodão produzido pela indústria Clariant®. Na Tabela 1 é apresentado a estrutura molecular e as principais propriedades físico-químicas do corante. Nota-se que analisando a estrutura molecular, o corante possui características para ser classificado como direto em termos de modo de fixação

Tabela 1 – Estrutura molecular e principais propriedades físico químicas do corante *Indosol Blue* SF-GLp retiradas da FISPQ.

Estrutura molecular	Fórmula química	Propriedades físico químicas
	$C_{38}H_{20}N_6S_4O_{16}Na_4$ MM = 1038 g/mol	Solubilidade em água: 15g/L (25°C) Estado físico: pó Cor: azul Odor: nenhum

MM: massa molar.

Fonte: O autor.

3.8 TITULAÇÃO DE COMPLEXOMETRIA PARA DETERMINAÇÃO DE COBALTO COM EDTA

A titulação de complexometria foi realizada no Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) e teve como objetivo determinar a quantidade de cobalto presente na solução final após os processos de adsorção.

Uma amostra de 0,1 g de OGR-Co₃O₄ colocada em contato com uma solução de HCl com pH 3,5 de volume total 30 mL por 24 h. Em seguida, a solução foi filtrada e adicionou-se três gotas de alaranjado de xilenol à solução que adquiriu uma cor amarela. A solução foi levada ao pHmetro calibrado para acompanhamento do pH, sendo posteriormente adicionado pó de hexamina até o pH atingir 6 e a cor se tornar vermelha. A solução de cobalto foi aquecida até 40°C e em seguida titulou-se com solução de EDTA (0,01M). Próximo ao ponto de viragem, a adição de EDTA foi devagar até a cor mudar de vermelho para amarelo. O ensaio foi realizado em triplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados os resultados e discussão das caracterizações realizadas no híbrido OGR- Co_3O_4 e também de seus componentes isolados, juntamente com a avaliação do comportamento adsorptivo do híbrido frente ao corante aniônico.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a morfologia dos materiais isolados e do híbrido. As micrografias dos materiais são mostradas nas Figuras 16, 17 e 18 correspondendo ao OGR, Co_3O_4 e OGR- Co_3O_4 , respectivamente.

Figura 16 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do OGR.

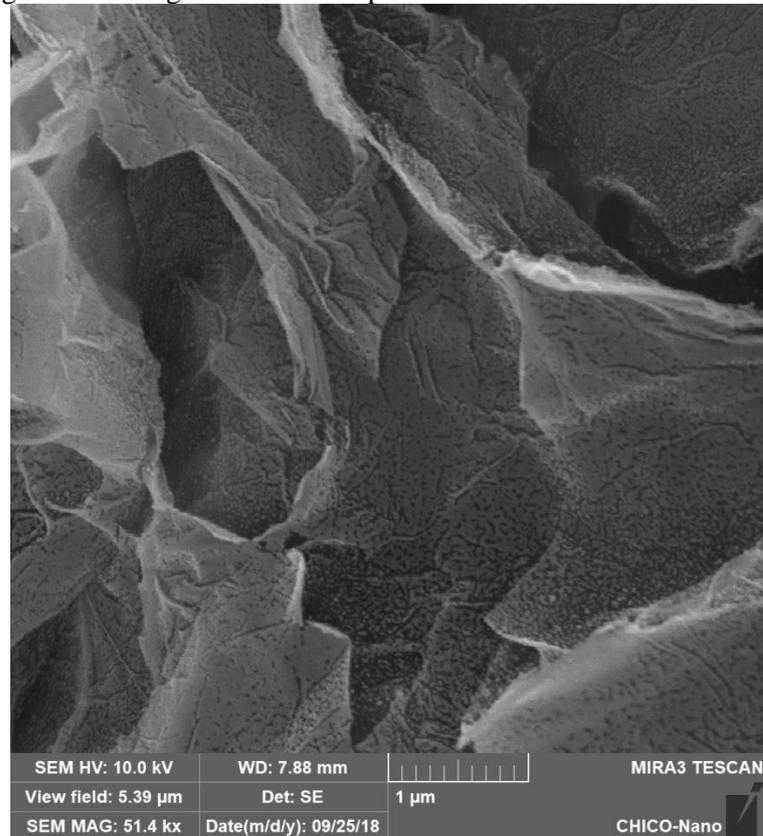
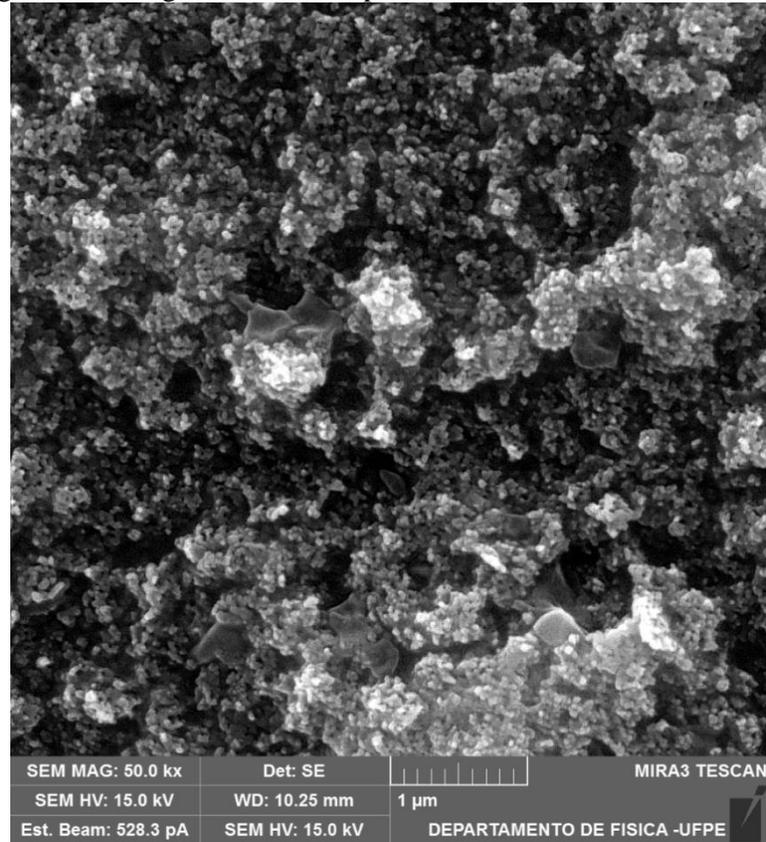
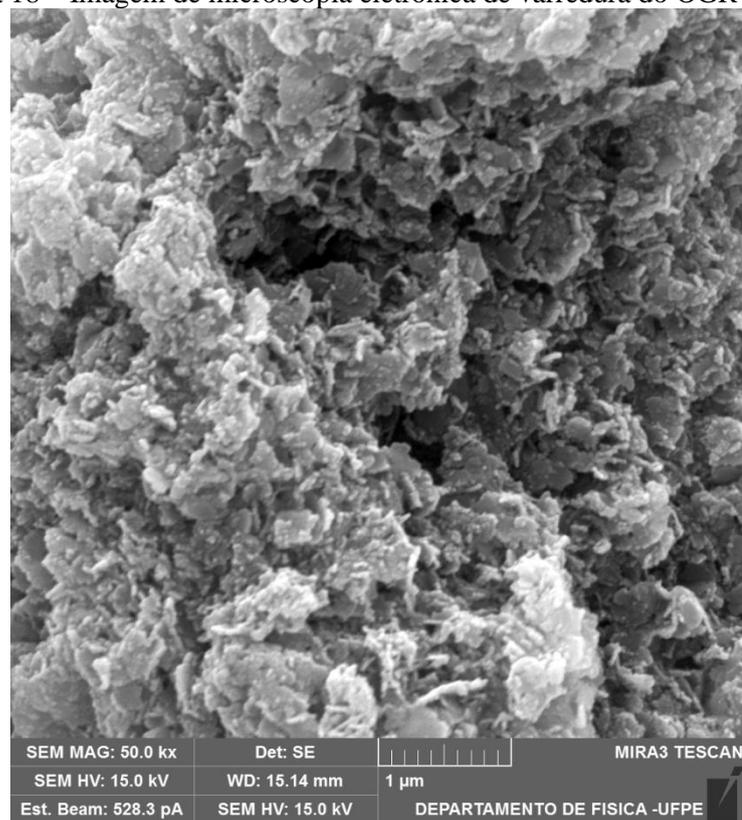


Figura 17 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do Co_3O_4 .Figura 18 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do OGR- Co_3O_4 .

A micrografia do OGR (Figura 16) mostrou uma morfologia desordenada de folhas finas com dobras e bordas irregulares sobrepostas, característica de óxido de grafeno reduzido termicamente. Em uma redução térmica, o óxido de grafite é esfoliado devido a remoção dos grupos oxigenados localizados entre as folhas, na forma de gás CO e CO₂. No entanto, esse fator não necessariamente provoca uma esfoliação completa devido as forças de van der Waals que atuam no material. Embora o grafeno puro tenha uma área superficial teórica alta (2630 m²/g), a aglomeração diminui da área superficial do material (ZHU et al., 2010), como será observado na análise de área superficial (Seção 4.1.5). Resultados similares foram obtidos por Oliveira et al. (2018) e Wang e Chen (2015).

As nanopartículas de Co₃O₄ (Figura 17) se encontram como um aglomerado de partículas irregulares que se aproximam de esferas pequenas. Apesar da superfície aparentemente compacta, percebe-se que há diversos buracos/poros ao longo do material. A morfologia de partículas esféricas é a mais comum para esse material, quando sintetizado pelo método de coprecipitação. Isto foi observado por Hitkari et al. (2018), Manigandan et al. (2013) e Koutzarova et al. (2006). No entanto, a morfologia pode ser modificada pela mudança do método de síntese, obtendo, assim, outros tipos de morfologias, como cubos, fios e placas (KISHORE; JEEVANANDAM, 2013; GHOSH et al., 2014; ZHU et al., 2008).

A Figura 18 mostra a imagem de MEV para o híbrido OGR-Co₃O₄. Observa-se uma aglomeração de partículas com superfície heterogênea e rugosa. Essa aglomeração no híbrido consiste de partículas de Co₃O₄ que recobrem as folhas de OGR sugerindo um modelo do tipo misto para o material (WANG et al., 2011; AL NAFIEY et al., 2017). De acordo com Wang et al. (2011), para uma fração pequena de material de carbono uma estrutura empacotada relativamente frouxa montada pelas partículas presentes é observada. Na imagem do híbrido mostrada não é possível observar com nitidez a morfologia do OGR, sugerindo uma pequena quantidade do mesmo em relação ao Co₃O₄, este resultado será comparado com os resultados de TGA (Seção 4.1.4). Além disso, a proporção dos reagentes sugerem um material final com fração de massa 1:1 possivelmente não obtida devido ao tratamento térmico que consumiu parte do material gráfico presente.

De acordo com Wang et al. (2011), para que o OGR possa ser observado pela técnica, é necessária uma razão de massa de OGR-Co₃O₄ de 0,22:1 ou superior. Nesta pesquisa a razão de massa do material não foi investigada.

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi usada para identificar as bandas características do OGR, Co_3O_4 e do híbrido OGR- Co_3O_4 . As Figuras 19 e 20 mostram os espectros de FTIR dos materiais puros e do híbrido.

Figura 19 – Espectro de infravermelho dos materiais puros: OGR (preto) e Co_3O_4 (vermelho).

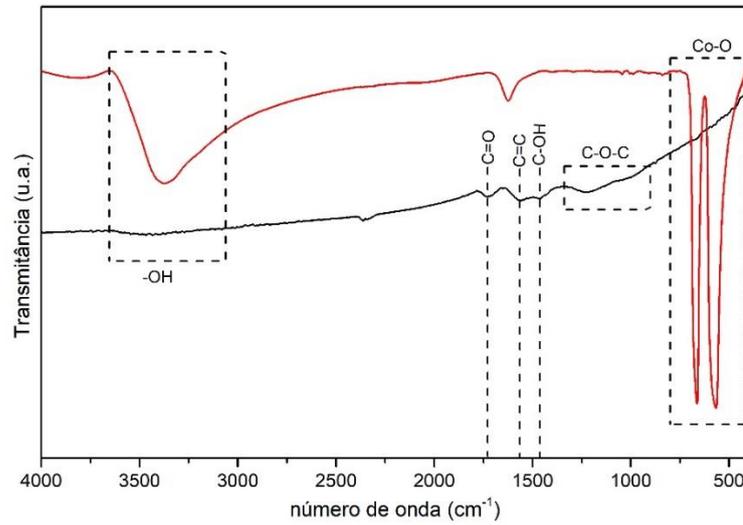
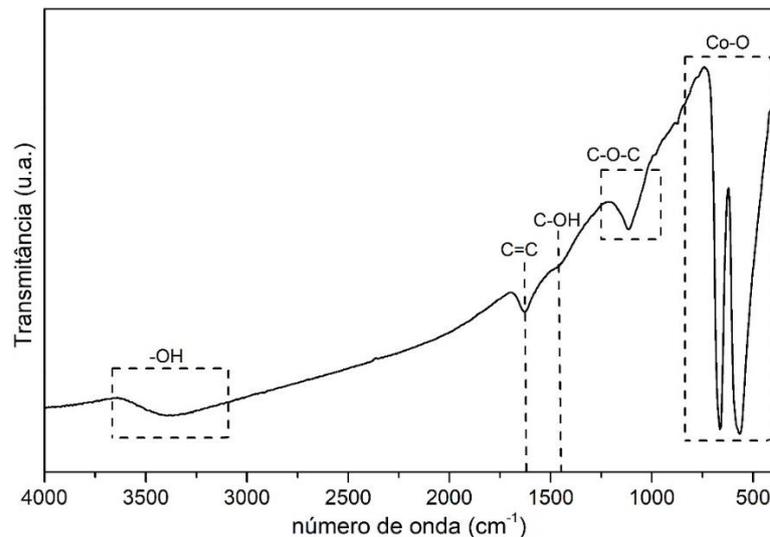


Figura 20 – Espectro de infravermelho do híbrido OGR- Co_3O_4 .



O espectro de FTIR do OGR (linha preta da Figura 19) apresenta bandas características de grupos oxigenados remanescentes do processo de redução no material. No entanto, essas bandas se apresentam com intensidades menores em relação ao do óxido de grafite (OGt) (Apêndice A). As principais bandas identificadas foram: a banda OH em 3500 cm^{-1} , C=C em

1554 cm^{-1} , C–OH em 1490 cm^{-1} , C=O em 1727 cm^{-1} e C–O com duas bandas em 1018 e 1026 cm^{-1} (TRAN et al., 2014; WANG; CHEN, 2015; OLIVEIRA et al., 2018).

A banda de C=C está relacionada ao esqueleto grafítico e deslocada, característica de óxidos de grafenos reduzidos termicamente, sendo consequência a reconstituição da hibridização sp^2 com a remoção dos grupos oxigenados (OH et al., 2014).

O espectro de Co_3O_4 (linha vermelha da Figura 19) apresenta principalmente duas bandas intensas em 668 e 569 cm^{-1} , característica da ligação Co–O, indicativo da formação da estrutura de espinélio do material e resultado da decomposição do hidróxido a óxido de cobalto, além da banda de estiramento O–H de água juntamente com a banda do seu harmônico em 1620 cm^{-1} (GHOSH et al., 2014; HUANG et al., 2016; AL NAFIEY et al., 2017; ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018).

O espectro do OGR- Co_3O_4 (Figura 20) apresentou os picos referentes ao Co_3O_4 em 663 e 563 cm^{-1} e três bandas que foram atribuídas a ligação C–O em 1118 cm^{-1} , C=C em 1630 cm^{-1} e C–OH em 1496 cm^{-1} do material de carbono. Resultado semelhante foi encontrado por Wang et al. (2011) que verificou que as bandas características de grupos oxigenados depois de um tratamento ácido com HCl cuja análise mostra as bandas de óxido de grafeno reduzido com intensidades bem menores em comparação as bandas de óxido de grafeno.

4.1.3 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma importante análise na determinação da estrutura de um material. Os difratogramas dos materiais sintetizados são mostrados nas Figuras 21 e 22.

Figura 21 – Difratogramas dos materiais puros: OGR (preto) e Co_3O_4 (vermelho).

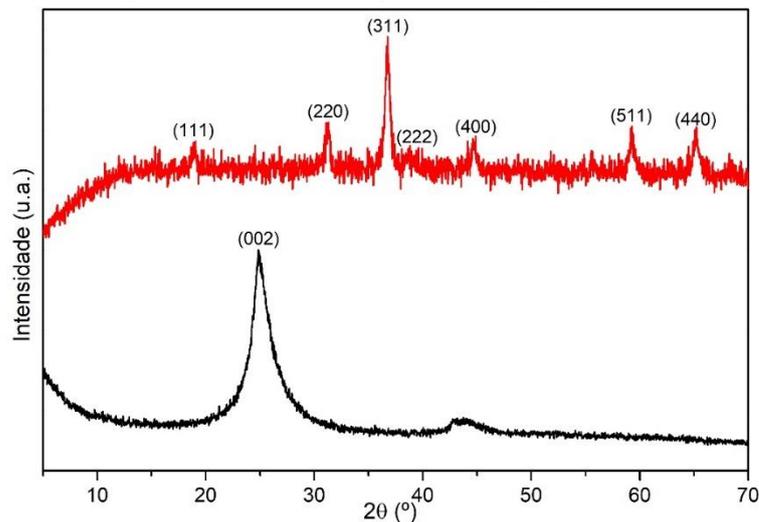
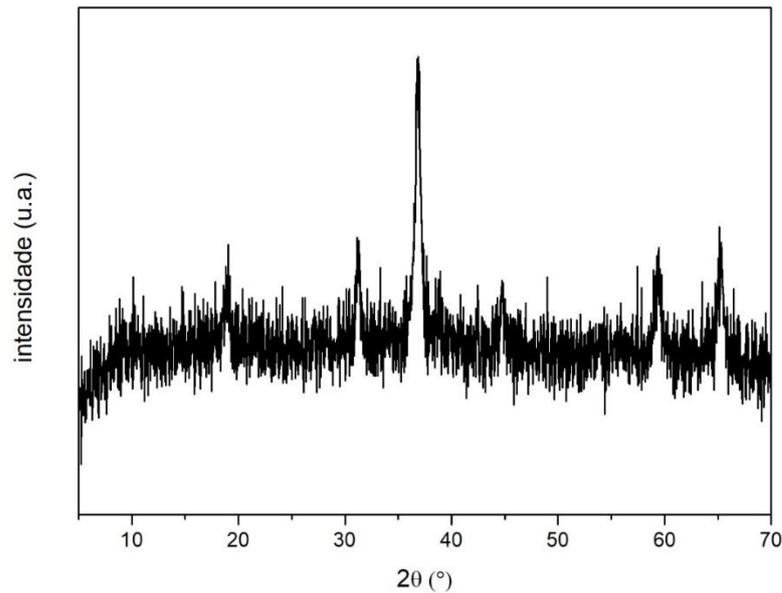


Figura 22 – Difratograma do híbrido OGR-Co₃O₄.

O difratograma do OGR (linha preta da Figura 21) mostra um único pico em $2\theta = 24,8^\circ$ referente ao plano (002) (CHEN et al., 2013; JIANG et al., 2017). O valor de 2θ do OGR é próximo ao valor do grafite precursor (Apêndice A), demonstrando que houve uma redução no material. Resultado semelhante a este foi obtido por Oliveira et al. (2018). A partir do pico mais intenso do DRX do OGR mostrado na Figura 21 ($24,8^\circ$), a distância interplanar e o tamanho de cristalito foram calculados utilizando as equações de Bragg (Equação 2) e de Scherrer (Equação 1), respectivamente.

A distância interplanar encontrada foi de 0,35 nm, enquanto que o tamanho do cristalito foi de 4,47 nm. O valor obtido da distância interplanar do OGR sintetizado é bem próximo do grafite precursor, cujo valor é 0,33 nm. Este valor demonstra que a redução foi incompleta pois ainda há grupos oxigenados na parte basal das folhas favorecendo o aumentando da distância (OLIVEIRA et al., 2018). O valor pequeno do tamanho de cristalito reflete o encolhimento dos domínios gráfiticos e formação de mais fronteiras de grãos ou defeitos laterais como consequência da remoção das camadas de grafeno dos domínios após a redução (SHARMA; CHADHA; SAINI, 2017). A partir dos razão entre os valores do tamanho de cristalito pela distância interplanar foi calculado o número de folhas teórico presente no material, o valor encontrado foi de aproximadamente 12 folhas, mostrando que o material é um nanografite (BIANCO et al., 2013).

No difratograma do Co₃O₄ (linha vermelha da Figura 21) foram identificados sete picos característicos de Co₃O₄ espinélio. Os picos identificados apresentaram valores de 2θ iguais a 19° , $31,2^\circ$, $36,7^\circ$, $38,8^\circ$ e $44,8^\circ$, $59,3^\circ$ e $65,2^\circ$ dos planos (111), (220), (311), (222), (400), (511)

e (440), respectivamente, semelhante ao encontrado na literatura (PRABAHARAN et al., 2017; UDDIN; BAIG, 2019). Esses planos estão de acordo com a estrutura tipo espinélio do óxido de cobalto (JCPDS carta n° 43-1003), com grupo espacial $Fd3m$ (ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018). A partir do pico mais intenso (plano (311)) foram calculados a distância interplanar (Equação 2) e o tamanho de cristalito (Equação 1), cujos valores foram 0,24 nm e 21,86 nm, respectivamente. Os resultados obtidos para o tamanho do cristalito estão dentro da faixa de tamanhos relatados na literatura que varia de 13 a 42 nm para este material produzidos por diferentes metodologias (ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018; UDDIN; BAIG, 2019).

O difratograma do híbrido OGR- Co_3O_4 (Figura 22) possui o mesmo perfil do Co_3O_4 , no entanto, o pico característico do material de carbono não foi identificado. A ausência do pico característico do óxido de grafeno pode estar relacionada a uma baixa quantidade de material, ou à presença de folhas gráficas empilhadas de forma desordenada devido a uma esfoliação acentuada do óxido de grafeno (WANG et al., 2011; ZHENG et al., 2014). A distância interplanar calculada para o híbrido foi igual ao Co_3O_4 , porém o tamanho do cristalito sofreu uma redução para 17,5 nm, possivelmente devido a presença de OGR que restringe o crescimento das nanopartículas de Co_3O_4 (PERVAIZ et al., 2017). O método de coprecipitação envolve dois processos: nucleação e crescimento. Esses processos determinam o tamanho e a polidispersão das partículas formadas. Se o processo de nucleação for dominante, as partículas formadas serão pequenas como foi obtido na pesquisa.

4.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica que permite verificar a estabilidade térmica de um determinado material. Além disso, pode ser utilizada em análises de materiais híbridos que contenham carbono para determinar a quantidade de carbono que há em uma amostra (DIAS et al., 2016). As curvas termogravimétricas (TG) para o OGR, Co_3O_4 e OGR- Co_3O_4 são mostradas nas Figuras 23 e 24.

As análises foram realizadas em atmosfera oxidativa (ar), pois isto permite verificar como a amostra se comporta com o aumento de temperatura em meio oxidante (DIAS et al., 2016). Observa-se nas Figuras 23 e 24 que as curvas de TG das amostras de OGR, Co_3O_4 e OGR- Co_3O_4 apresentam uma perda de massa total de 98%, 1% e 8%, respectivamente.

Figura 23 – Curvas de termogravimetria dos materiais puros: OGR (preto) e Co_3O_4 (vermelho).

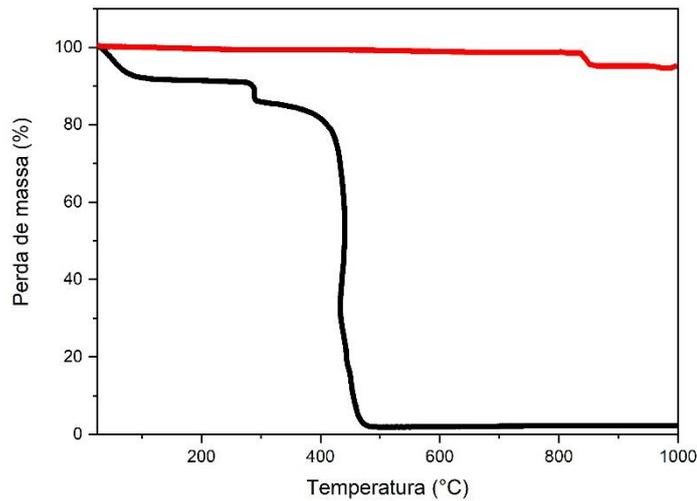
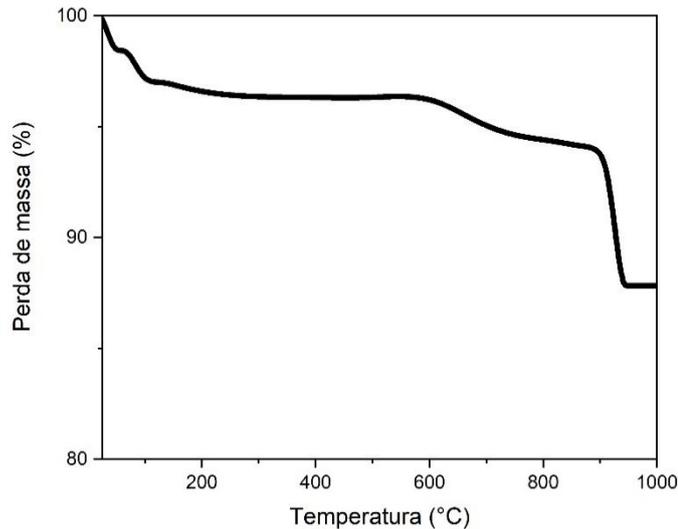


Figura 24 – Curvas de termogravimetria e DTG do híbrido OGR- Co_3O_4 .



A curva de termogravimetria do OGR (Figura 23) apresenta três perdas de massa, a primeira até 100°C (8%) referente a saída de água de adsorção, a segunda em 300 °C (4%) dos grupos oxigenados remanescentes. A terceira perda em cerca de 460°C (80%), associada à queima do material gráfitico. Essa queima total do material pode estar associada ao tamanho das folhas que depois da síntese estão pequenas. Resultados semelhantes foram obtidos por Dolbin et al. (2016).

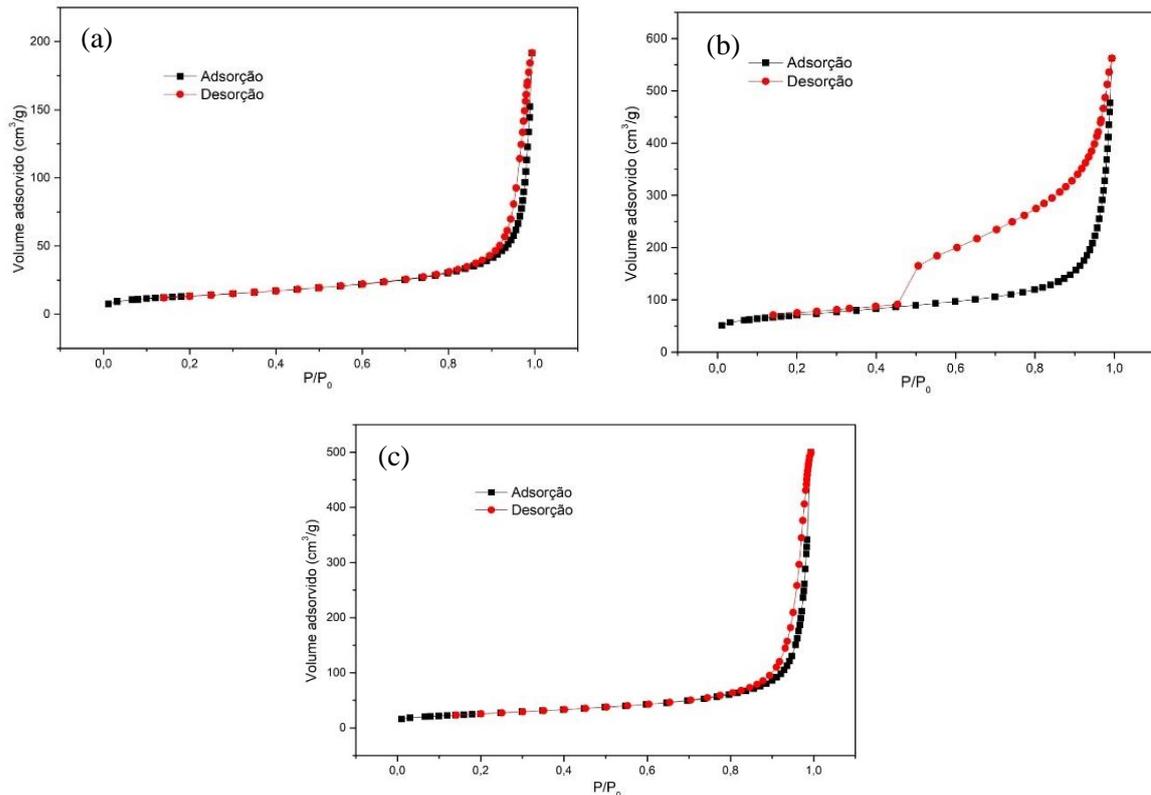
Diferentemente, o Co_3O_4 (Figura 23) se manteve estável para as faixas de temperaturas entre 30° e 800°C. Depois de 800°C, o material tende a perder 6% da massa devido a sua decomposição térmica se transformando-se em CoO com liberação de O_2 (TANG; WANG; CHIEN, 2008).

O híbrido OGR- Co_3O_4 (Figura 24) apresentou uma perda total de massa pequena (13%) com presença de três patamares bem definidos. O primeiro patamar até 100 °C de água de adsorção, o segundo em 600 °C referente a queima de material gráfitico remanescente no material e por último o patamar acima de 800 °C referente a decomposição do Co_3O_4 como ocorreu no Co_3O_4 puro. Desse modo, a determinação da quantidade de carbono presente na amostra foi determinada pelo segunda patamar que indicou uma quantidade de 2% de carbono sugerindo que o híbrido é composto em grande maioria por Co_3O_4 .

4.1.5 Análise textural

As isotermas para os materiais puros e o híbrido são mostradas na Figura 25 a-c. As curvas pretas das isotermas de cada material indica o processo de adsorção do gás pelo sólido em função da pressão relativa (P/P_0). As curvas vermelhas indicam o processo inverso de dessorção do gás nos materiais.

Figura 25 – Isoterma de adsorção-dessorção em nitrogênio dos materiais. (a) OGR; (b) Co_3O_4 ; (c) OGR- Co_3O_4 .



As curvas apresentadas na Figura 25 a-c indicam que as isotermas dos materiais sintetizados são do Tipo IV, com diferentes tipos de histerese. A histerese apresentada pelo

OGR (Figura 25 a) apresenta perfil tipo H2, enquanto que a histerese do Co_3O_4 (Figura 25 b) e do híbrido (Figura 25 c), que é estreita, são classificadas como do tipo H3 (SUN et al., 2015; KESAVAN et al., 2018; HITKARI et al., 2018; PARK et al., 2018). A isoterma do tipo IV é caracterizada pela presença de histerese associada ao processo de condensação capilar que ocorre em mesoporos. A histerese larga indica distribuição uniforme próxima dos poros do material (FARGHALI et al., 2013). A parte inicial da isoterma (P/P_0 aproximadamente igual a 0,1) é atribuída à adsorção em monocamada e multicamadas semelhante a isotermas do Tipo II. A forma do *loop* de histerese pode variar de acordo com o sistema (SING et al., 1985).

A histerese do tipo H2 possui uma difícil interpretação, pois a distribuição e o tamanho dos poros não são bem definidos. Geralmente o formato dos poros é associado a forma de “frasco de tinta”. Além disso, sabe-se que o papel do efeito de rede deve ser considerado (SING et al., 1985). A histerese do tipo H3 é característica de materiais aglomerados do tipo placa com poros com forma de fenda.

A área superficial e a diâmetro médio dos poros foram determinadas utilizando-se o modelo de BET para adsorção de gás (SING et al., 1985). Esses valores são listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados da área superficial e diâmetro médio dos poros dos materiais analisados.

Material	Área BET (m²/g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Isoterma	Histerese
OGR	246,1 ± 2,3302	97,98	IV	II
Co_3O_4	47,90 ± 0,1756	146,21	IV	III
OGR- Co_3O_4	91,97 ± 4,0587	175,86	IV	III

Fonte: O autor.

O OGR apresentou uma maior área superficial (246,1 m²/g) em comparação com o Co_3O_4 (47,90 m²/g). O híbrido apresentou uma área superficial intermediária (91,97 m²/g). Comparando o valor da área superficial do híbrido com outros valores encontrados na maioria da literatura que variam de 44 a 86 m²/g, a área superficial do híbrido foi maior (PERVAIZ et

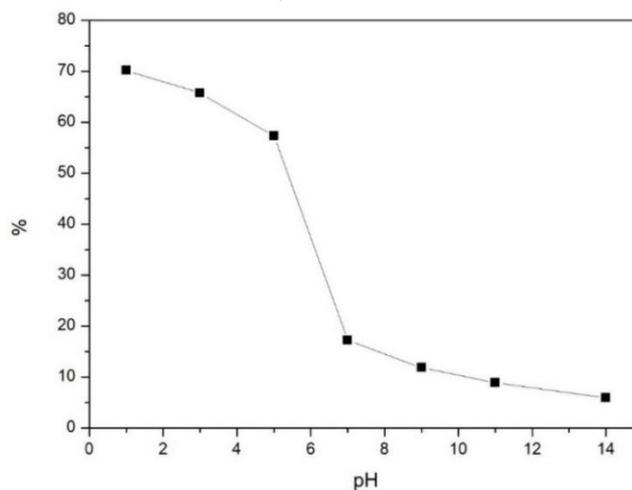
al., 2017; BAI et al., 2016; PAN et al., 2013; DU et al., 2016). O aumento da área superficial do híbrido em relação ao Co_3O_4 pode estar associado a contribuição da presença do carbono na estrutura como também, de possíveis canais formados pela queima das pequenas folhas de carbono na matriz de Co_3O_4 produzindo novos poros (PARK et al., 2018).

Com relação às larguras médias dos poros contidos na Tabela 2, os resultados indicam que os materiais analisados são mesoporosos pois apresentam poros entre 20 e 500 Å de diâmetro, de acordo com classificação da IUPAC (SING et al., 1985). O híbrido apresentou diâmetro de poros bem superior aos demais materiais, sugerindo possíveis espaços entre as partículas já que a superfície que compõe superfície do material é rugosa que podem ser analisados pelo equipamento como poros.

4.1.6 Efeito de pH e ponto de carga zero (PCZ)

O estudo do efeito de pH tem como objetivo verificar o comportamento do corante usado em diferentes valores de pH. Esse parâmetro é importante, pois afeta não só a ionização da molécula que será adsorvida como as propriedades superficiais do adsorvente (NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009). O corante escolhido para a adsorção foi o *Indosol Blue*, um corante sintético de difícil degradação e separação, e estável em meio aquoso (corante direto) (MINITHA et al., 2017; GUARATINI; ZANONI, 2000). A Figura 26 mostra a variação da quantidade de corante adsorvido frente a variação de pH para o híbrido.

Figura 26 – Efeito do pH sobre a capacidade adsorptiva do corante *Indosol Blue* no híbrido OGR- Co_3O_4 .



O perfil é decrescente em função do pH com uma queda drástica para pH neutro. Isso ocorre porque o pH da solução do corante afeta a carga superficial dos adsorventes e o grau de

ionização dos diferentes contaminantes. Dessa forma, o aumento do pH no sistema ocasiona um aumento no número de sítios ativos carregados negativamente (SENTURK; OZDES; DURAN, 2010; ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018). Para pH = 1, 70% do corante foi adsorvido e em pH neutro foi de aproximadamente 15%. Esse resultado revela uma limitação do processo adsorptivo para este corante, já que em pH elevado seu processo de remoção é ineficiente (ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018).

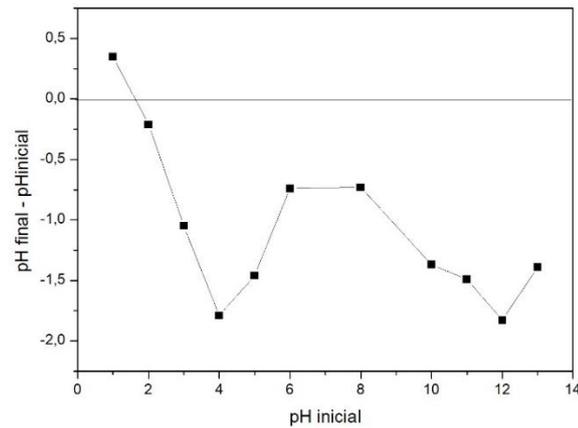
O resultado encontrado se assemelha ao obtido por Silva (2017) e Carvalho et al. (2016) que estudaram o grafite esfoliado comercial, OG, OGR e carvão ativado para adsorção do *Indosol Blue*. As pesquisas revelaram que em pH=1 a adsorção máxima foi de 40%, 65%, 90% e 29%, respectivamente, sendo o comportamento associado ao caráter aniônico do corante e a afinidade da estrutura SO_3^- presente na estrutura do corante como mostrada na Tabela 1.

Devido ao resultado obtido, os ensaios de equilíbrio e cinética de adsorção foram realizados em pH 3,5. Este não é um pH muito agressivo para o híbrido devido ao ataque ácido a óxidos metálicos e é similar ao pH encontrado em efluentes têxteis reais (KOSITZI et al., 2004; LI et al. 2014). Os resultados dos ensaios de equilíbrio e cinética de adsorção são mostrados nas seções 4.2 e 4.4, respectivamente.

A fim de complementar o estudo do comportamento adsorptivo em função do pH, foi realizado o ensaio de ponto de carga zero (PCZ). Esse parâmetro indica a habilidade de adsorção da superfície e os tipos de centros ativos de superfícies envolvidos (LIU et al., 2012). Devido ao caráter aniônico do corante, torna-se necessário saber em quais faixas de pH haverá uma melhor adsorção. A Figura 27 mostra o resultado encontrado.

O PCZ do híbrido foi de 1,64, revelando que a adsorção de corantes aniônicos será melhor para valores de pH menores que o PCZ. Esse resultado é muito baixo, se for levar em consideração que o PCZ do Co_3O_4 na literatura é em torno de 7-8 e o do OGR em torno de 4 (SPINOLO; ARDIZZONE; TRASATTI, 1997; LENG et al., 2012). O resultado de PCZ esperado era de aproximadamente 8 devido à quantidade de Co_3O_4 no material. Assim, levanta-se duas hipóteses para o resultado obtido: o primeiro de ter havido interferência do CO_2 do ar durante a análise e o segundo, alteração do pH devido ao contato do sólido com a solução, causando a diminuição do PCZ.

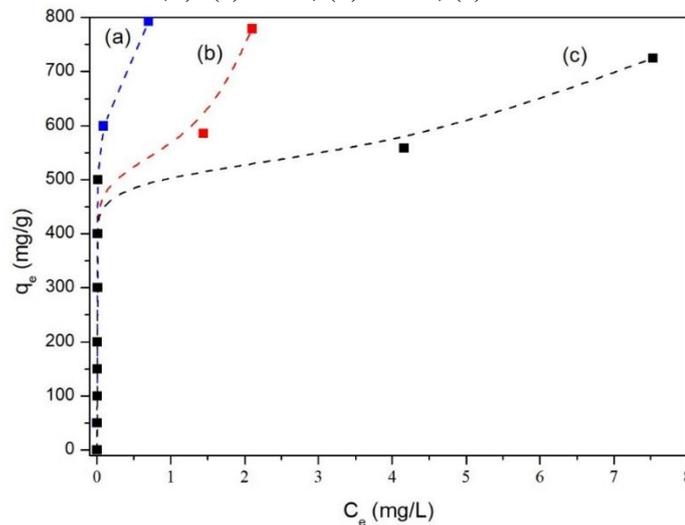
Figura 27 – Ponto de carga zero do híbrido em função do pH.



4.2 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram realizadas com o objetivo de verificar a quantidade máxima do corante *Indosol Blue* adsorvida e foram feitas para o híbrido de OGR- Co_3O_4 em pH 3,5. Esse pH foi escolhido devido ao resultado encontrado pelo estudo do efeito de pH (seção 4.1.6). As isotermas de adsorção do híbrido foram realizadas nas temperaturas de 27°, 35° e 45°C como mostrado na Figura 28. As isotermas experimentais foram obtidas para uma faixa de concentração inicial de 5 a 60 mg/L.

Figura 28 – Isoterma de adsorção do corante adsorvido sobre híbrido (tempo de equilíbrio: 24 h e pH: 3,5). (a) 27°C; (b) 35 °C; (c) 45°C.



Os resultados da Figura 28 mostram que a capacidade de adsorção máxima para monocamada em função da temperatura diminui cujos valores de quantidade adsorvida foram 794, 736 e 694 mg/g para as temperaturas de 27°, 35° e 45°C, respectivamente. Essa diminuição

da capacidade adsorptiva em função da temperatura indica que a adsorção do corante *Indosol Blue* sobre o híbrido ocorre por meio de processo exotérmico, como será mostrado pelos parâmetros termodinâmicos de entalpia apresentado na seção 4.3. Fatores como enfraquecimento das ligações físicas entre as moléculas do corante e os sítios ativos e o aumento da solubilidade do corante com a temperatura são responsáveis pela diminuição da adsorção em alta temperatura. Além disso, o aumento da temperatura provoca um deslocamento do equilíbrio para uma concentração mais baixa de moléculas adsorvidas (IQBAL; ABDALA, 2013).

Alwan et al. (2018) na adsorção do composto Rodamina B (corante catiônico) para uma faixa de concentração que variou de 5-200 mg/L para um nanocompósito de rGO-Co₃O₄ utilizando síntese hidrotermal encontrou um valor de q_m de 434 mg/g. Comparando os valores de q_m para ambos os trabalhos pode-se verificar que o material usado nesta pesquisa tem uma adsorção superior para o corante testado.

Os perfis das isotermas mostram uma adsorção total do corante até a concentração inicial de 40 mg/L (ponto 7) revelando uma grande afinidade entre adsorvato-adsorvente, mas sem patamar de saturação indicando que a capacidade de adsorção total deve ser maior do que foi investigado. Os perfis das curvas de tendência representadas pelas linhas tracejadas indicam a presença de um ponto de inflexão dando formato do tipo “S” as curvas caracterizando um perfil de adsorção em multicamadas. Desse modo, o equilíbrio de adsorção foi avaliado pelo modelo de BET para adsorção em fase líquida apresentado por Scheufele et al. (2016).

O modelo de BET para fase líquida leva em consideração dois tipos de sítios ativos: o primeiro da superfície do adsorvente com as moléculas do corante e o segundo, sorção das moléculas do corante sobre outras moléculas previamente adsorvidas (SCHEUFELE et al., 2016). A Tabela 3 mostra os parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo BET. A capacidade adsorptiva do híbrido é dominada, principalmente, pelas interações eletrostáticas dos sítios metálicos, pois em meio ácido a superfície fica carregada positivamente favorecendo a interação com o corante aniônico, diferentemente da interação grafeno-corante que é dominada pelas interações do tipo π - π (LI et al., 2014; CHEN et al., 2013).

A adsorção entre as moléculas do corante é controlada pelas estruturas conjugadas C=C e extremidades ionizadas, sendo as principais interações envolvidas: interações π - π e as eletrostáticas respectivamente (LI et al., 2014).

Tabela 3 – Parâmetros da isoterma de adsorção para o modelo BET.

Isoterma	T (°C)	q _m (mg/g)	K _s (mg/L)	K _L (mg/L)	R ²
BET	27	794± 137	116,7431 ± 48	0,1873 ± 0,0926	0,9591
$q = q_m K_s C_e / (1 + K_s C_e) (1 + (K_s - K_L) C_e)$	35	736 ± 379	90,4439 ± 52	0,0548 ± 0,0291	0,9150
	45	694 ± 252	82,3366 ± 49	0,0178 ± 0,0060	0,8932

T: Temperatura; q_m: adsorção máxima; K_s: constante de equilíbrio para adsorção em monocamada; K_L: constante de equilíbrio para adsorção em multicamada; R²: coeficiente de correlação.

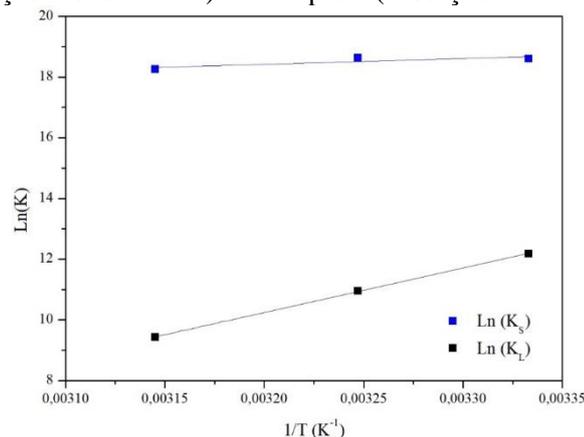
Fonte: o autor.

4.3 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Os valores dos parâmetros termodinâmicos são indicadores importantes para a aplicação prática de um sistema (WU; JOO; LEE, 2005; LIU; LIU, 2008; ROBATI et al., 2016; SCHEUFELE et al., 2016). Assim, a partir dos dados das isotermas de adsorção (seção 4.2), os parâmetros de entalpia, entropia e energia livre para o processo de adsorção do corante *Indosol Blue* sobre OGR-Co₃O₄ foi calculado em função das temperaturas (27°, 35° e 45°C).

Esses parâmetros foram analisados tanto para adsorção em monocamada quanto multicamada. Os valores da energia livre são calculados pela aplicação da equação (17). Os valores de variação de entalpia e entropia foram calculados por meio de regressão linear a partir dos coeficientes lineares e angulares do gráfico de van't Hoff (lnK_d versus 1/T), mostrado na Figura 29, pela aplicação da equação (20) e cujos valores tabulados encontram-se nas Tabelas 4 e 5.

Figura 29 – Gráfico de van't Hoff para determinação dos parâmetros termodinâmicos. Linha Azul (adsorção monocamada) e linha preta (adsorção multicamada).



Analisando os dados obtidos para a adsorção em monocamada (Tabela 4) pode-se verificar que o processo de adsorção em termos de variação de entalpia (ΔH°) apresentou valor de -15 kJ/mol, indicando um processo exotérmico. Para a ΔH° , os valores entre -20 e -40 kJ/mol são caracterizados como fisissorção, enquanto que, entre valores de -400 e -80 kJ/mol, quimissorção (BAYRAMOGLU; ALTINTAS; ARICA, 2009). O valor de entalpia indica interações físicas do corante com a superfície do sólido sendo controlada pelas interações eletrostáticas.

Tabela 4 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção em monocamada.

T (°C)	$K_s \times 10^{-8}$ (mol/L)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)	R^2
27	1,2090			- 51,217	
35	0,9388	-15,253	0,104	- 52,978	0,9173
45	0,8546			- 55,179	

T: temperatura; K_s : constante de equilíbrio para adsorção em monocamada; ΔH° : variação de entalpia padrão; ΔS° : variação de entropia padrão; ΔG° : variação de energia livre de Gibbs padrão; R^2 : coeficiente de correlação.

Fonte: O autor.

Com relação a variação de entropia (ΔS°) para monocamada (Tabela 4), que leva em consideração as variações de ordem e desordem no sistema, o valor positivo indica uma natureza aleatória na deposição das moléculas do corante na interface sólido-líquido. A desordem na interface pode estar relacionada à entropia mais translacional obtido pelas moléculas de água durante o processo de adsorção em comparação com a perda das moléculas do corante (ALKAIM et al., 2015; MUSYOKA et al., 2014).

Chang, Lai e Lee (2016) em seus estudos sobre parâmetros termodinâmicos afirmam que a variação de entropia ocorre por meio de quatro etapas: mover a molécula adsorvida da solução com a quebra das redes de água ao seu redor; fechar a cavidade originalmente ocupada pela molécula adsorvida com substituição pelas moléculas de água; criar uma cavidade ao lado de um local de adsorção com quebra das interações água-superfície e água-água; e finalmente estabelece as interações superfície adsorvato. No entanto, essas etapas, de acordo com os autores, não criam ou destroem a ordem da interface de adsorção contestando, assim, o proposto na literatura (ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018; SCHEUFELE et al., 2016; FARGHALI et al., 2013).

Os resultados da variação de energia livre de Gibbs (ΔG°) para monocamada (Tabela 4) mostram valores negativos variando de -51 a -55 kJ/mol em função da temperatura, indicando assim que o processo é termodinamicamente favorável, como revelado na literatura (FARGHALI et al., 2013; LI et al., 2014; ALWAN; ALSHAMSI; JASIM, 2018). Os valores de energia livre para fisissorção se encontram entre 0 e -20 kJ/mol, e para quimissorção entre -80 e -400 kJ/mol. No entanto, apesar dos valores obtidos não se encontrarem nessas faixas de energia, os valores se aproximam dos valores de fisissorção, corroborando os dados de entalpia (FARGHALI et al., 2013; BEKÇI; SEKI; CAVAS, 2009). Nota-se também que a diminuição dos valores em função da temperatura sugere que o processo é mais espontâneo em temperaturas mais altas.

As análises dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção em multicamadas (Tabela 5) do corante mostraram que em termos de entalpia houve um aumento na energia. Isto sugere que outros tipos de interações físicas estão presentes nas adsorções entre camadas como ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (SCHEUFELE et al., 2016; WU; JOO; LEE, 2005). Com relação a variação de entropia (Tabela 5), o valor apresentou uma queda de aproximadamente 40% (0,1 kJ/mol para 0,06 kJ/mol) e apesar de se manter o sinal positivo indica que a adsorção em multicamada ocorre de modo menos randômico que o de monocamada. A variação da energia livre de Gibbs (Tabela 5), em comparação com a adsorção da monocamada, indica um comportamento oposto, pois o valor do parâmetro em função da temperatura aumenta, sugerindo que o processo de adsorção em multicamadas é mais favorecido em baixas temperaturas (LI et al., 2014).

Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção em multicamadas.

T (°C)	$K_L \times 10^{-5}$ (mol/L)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)	R^2
27	1,9442			- 27,474	
35	0,5688	-8,949	0,062	- 27,968	0,9935
45	0,4616			- 28,585	

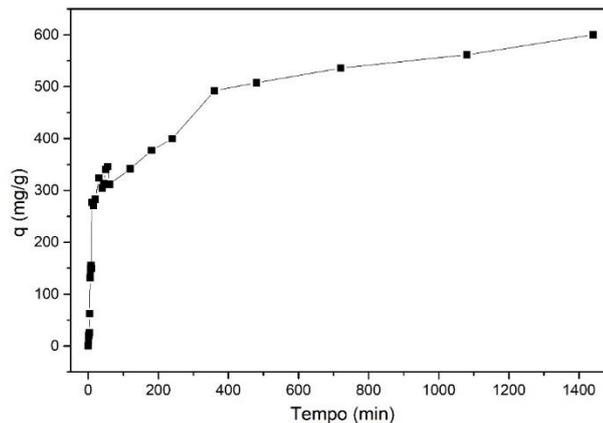
T: temperatura; K_L : constante de equilíbrio para adsorção em multicamada; ΔH° : variação de entalpia padrão; ΔS° : variação de entropia padrão; ΔG° : variação de energia livre de Gibbs padrão; R^2 : coeficiente de determinação.

Fonte: o autor.

4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O resultado do estudo cinético na adsorção do corante *Indosol Blue* para o híbrido foi realizado em uma concentração de 60 mg/L a 27 °C e está mostrado na Figura 30. Observa-se na Figura 30 que a taxa de adsorção é rápida em até 1 h sendo associado a disponibilidade dos sítios adsorptivos presente no material e um gradiente de concentração alta do corante (COSTA et al., 2019). Com o decorrer do tempo, depois de 100 min, há uma desaceleração das taxas levando a um equilíbrio de adsorção em aproximadamente 24 h para concentração de 60 mg/L. A demora para o alcance do equilíbrio pode estar relacionada à criação de novos sítios adsorptivos durante o ensaio, ocorrendo devido à lixiviação do material metálico. A quantidade de corante removido no tempo de 24 h foi de 600 mg/g. Este valor difere do obtido na isoterma de adsorção (Figura 28) para as mesmas condições, sendo essa diferença (de 25%) foi atribuída a heterogeneidade da superfície da amostra sólida usada no ensaio.

Figura 30 – Efeito do tempo de contato na capacidade adsorptiva do corante frente ao híbrido para a concentração de 60 mg/L a 27 °C.



A fim de interpretar os dados experimentais obtidos, três modelos cinéticos foram aplicados: pseudoprimeira ordem (PPO), pseudosegunda ordem (PSO) e o modelo de Elovich (ELO). A modelagem não linear é apresentada na Figura 31 a-c. Aplicando as equações lineares (Equações 13, 14 e 16) dos três modelos, parâmetros cinéticos (K_1 , K_2 , α e β) e os coeficientes de correlação para a remoção do corante pelo híbrido foram calculados, como descritos na Tabela 6 (LENG et al., 2012; CHEN et al., 2013; LI et al., 2013). Apesar do uso recorrente das equações lineares para definição dos parâmetros cinéticos, Kaur, Rani e Mahajan (2012) afirmam que o uso das equações lineares não garante necessariamente o mecanismo de primeira ordem, pois a estimativa da capacidade adsorptiva (q_e) do equilíbrio pode estar comprometida.

O q_e teórico também foi calculado, sendo representado pelas linhas vermelhas da Figura 31. Os q_e teóricos calculados foram de 465,7, 512,2 e 600,0 mg/g para os modelos de PPO, PSO e Elovich respectivamente.

Os valores das taxas de adsorção e dessorção do modelo de Elovich, segundo Önal (2006), sofrem influência em função da temperatura nos ensaios de cinética, sendo que o aumento da temperatura pode aumentar a constante de adsorção e diminuir a taxa de dessorção. Pode-se verificar que os valores dos coeficientes de correlação são altos, sendo que o melhor modelo que descreveu foi o modelo de Elovich com uma adsorção máxima idêntica ao valor experimental encontrado. Este modelo assume que os sítios adsorptivos aumentam de forma exponencial implicando na formação de multicamadas.

Figura 31 – Modelagem dos dados experimentais para os modelos: (a) pseudoprimeira ordem; (b) pseudo segunda ordem; (c) modelo de Elovich.

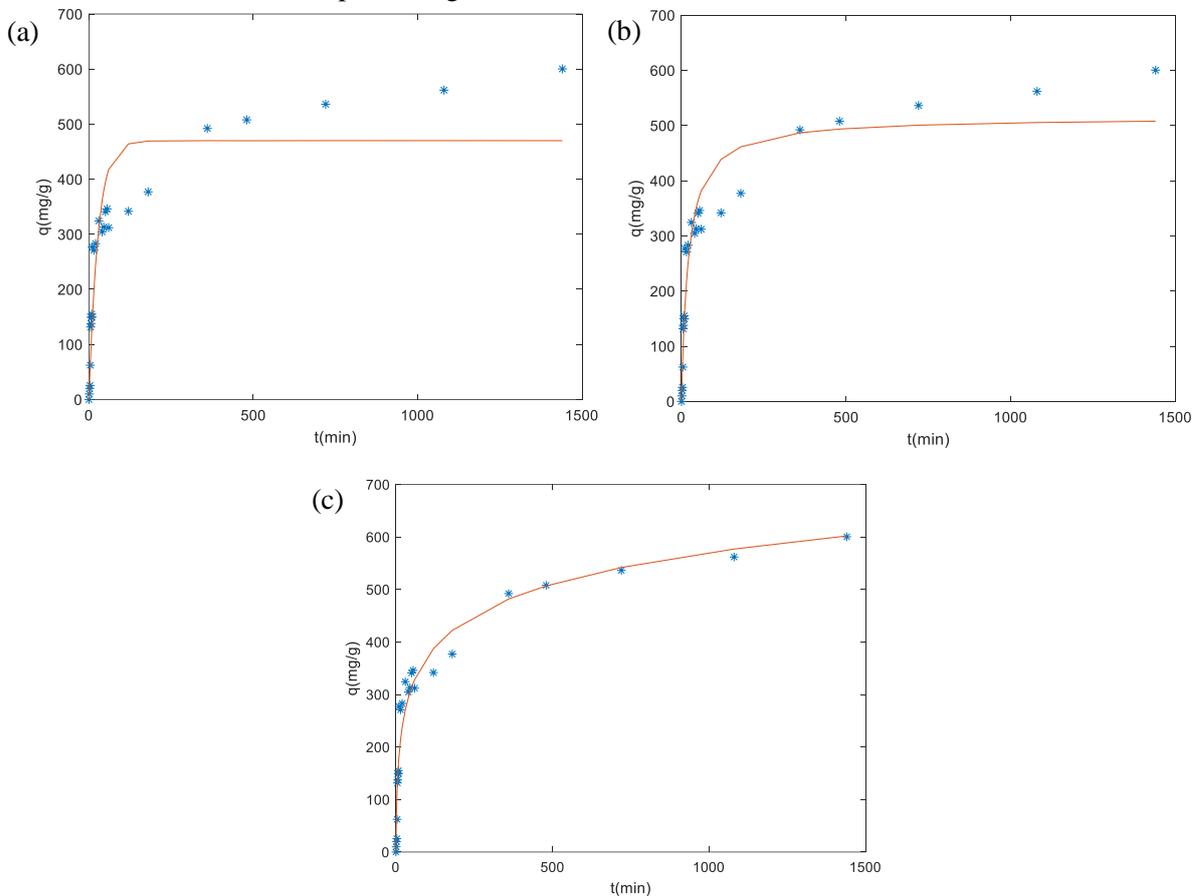


Tabela 6 – Parâmetros cinéticos para os modelos cinéticos de PPO, PSO e ELO.

Modelo	K_1 (min^{-1})	$K_2 \times 10^{-5}$ (g/mg min)	α (mg/g min)	β (mg/g min)	R^2
PPO	$0,0371 \pm$ $0,0084$	-*	-*	-*	0,9286
PSO	-*	$9,2341 \pm$ $5,3247 \times$ 10^{-7}	-*	-*	0,9614
ELO	-*	-*	$62,3417 \pm$ $1,1214$	$0,0115 \pm$ $0,0022$	0,9763

PPO: Pseudoprimeira ordem; PSO: Pseudosegunda ordem; ELO: Elovich; K_1 : constante de adsorção para o modelo PPO; K_2 : constante de adsorção para o modelo PSO; α : taxa de adsorção inicial; β : constante de desorção; R^2 : coeficiente de correlação.

*: não determinado.

Fonte: O autor.

Analisando os resultados de adsorção descritos pode-se perceber que o híbrido possui um potencial para aplicações ambientais como a de remoção de corantes. No entanto, como foi mostrado neste trabalho a adsorção efetiva do corante *Indosol Blue* em meio ácido acaba criando uma limitação ao material, pois haverá uma lixiviação do material com liberação de íons cobalto. Li et al. (2014) em seu estudo sobre a capacidade adsorptiva do compósito nanografite/ Fe_3O_4 para o corante cristal violeta mostraram que o material possui um potencial promissor para a remoção do corante e, além disso, os autores quantificaram a quantidade de íons Fe que é lixiviado do material em diferentes pH. O resultado obtido por Li et al. (2014) revelou que o maior grau de lixiviação foi para os pH 1 e 2, sendo que a partir do pH 3 a porcentagem é quase 0 sendo essa conclusão estendida a este trabalho.

Com base nesse trabalho, uma titulação foi realizada para quantificar quanto de íons Co foi liberado após 24 h de agitação no ensaio de equilíbrio obtendo um resultado de 4 ppm. Apesar de ser um valor baixo, segundo a CONAMA, resolução n° 357 de 17 de março de 2005, a quantidade ideal de íons Co para águas doces é de 0,2 ppm, ou seja, o resultado obtido foi 20x maior que o permitido. Sendo assim, se torna necessário para a aplicação real desse material um pós-tratamento para corrigir o pH e eliminar o Co remanescente em solução.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo adsorptivo utilizando como adsorvente um híbrido de OGR-Co₃O₄, composto de grafeno e óxido metálico, frente ao corante aniônico *Indosol Blue*. As caracterizações dos OGR e Co₃O₄ revelaram que os materiais puros foram obtidos, assim como o híbrido OGR-Co₃O₄. As análises de DRX, TG e FTIR indicam a presença majoritária das nanopartículas de Co₃O₄ em relação a quantidade de carbono no material híbrido. As áreas superficiais dos materiais sintetizados revelam que, apesar da forma das isotermas de adsorção do Co₃O₄ e do híbrido serem similares, o híbrido apresentou uma área superficial maior (91,9 m²/g) em comparação ao óxido de cobalto (47,9 m²/g) e comparando com outras literaturas de materiais semelhantes apresentou uma área superficial maior revelando que a área superficial desse material é dependente da síntese usada.

As caracterizações do efeito de pH e PCZ demonstraram que a adsorção do corante *Indosol Blue* no híbrido só é efetiva em meio ácido, levantando a hipótese de que essa característica está diretamente ligada as características do corante por possuir em sua estrutura mais de três grupos sulfônicos além de o corante para pH ácido apresentar mais repulsão do meio líquido do que pela superfície do sólido.

O estudo do equilíbrio de adsorção mostrou que o híbrido possui uma capacidade adsorptiva alta ($q_m = 794$ mg/g a 27 °C) em comparação a outros materiais semelhantes, no entanto, não apresentou um patamar de equilíbrio até o tempo de 24 h para as temperaturas testadas, sugerindo uma capacidade adsorptiva maior para o corante. Com base nas formas das curvas da isotermas, o modelo de BET para camadas infinitas de sistemas líquido-sólido foi aplicado para avaliar os dados experimentais.

Os dados experimentais da cinética mostraram uma adsorção máxima de 600 mg/g e foram modelados por três modelos (PPO, PSO e ELO), sendo o modelo de Elovich o que melhor descreveu o comportamento cinético. Os parâmetros termodinâmicos analisados, a partir do ensaio de equilíbrio de adsorção, para a adsorção em monocamada e multicamadas mostraram que o processo é exotérmico e espontâneo.

De modo geral, o híbrido possui um grande potencial para aplicações ambientais, no entanto, por ser composto por óxido metálico pode ser facilmente lixiviados em condições ácidas o que acaba impondo limitações, pois haveria necessidade de um processo a mais para remoção dos íons cobalto. Há ainda poucas informações sobre o estudo de óxidos metálicos de transição como adsorventes, abrindo espaço para novas pesquisas no campo.

5.1 PERSPECTIVAS

Para continuação desse trabalho e uma melhor compreensão dos resultados se torna necessário a ampliação do estudo adsorptivo para outros corantes aniônicos e catiônicos. Estudos de adsorção com metais pesados e outros contaminados encontrados em efluentes reais são fortes candidatos para a expansão da área. O comportamento adsorptivo de nanopartículas de Co_3O_4 é pouquíssimo explorado tendo somente até o presente momento um artigo publicado sendo importante um estudo mais detalhado para todo tipo de contaminante incluindo o corante *Indosol Blue*.

Outras perspectivas são a ampliação da caracterização do material estudado principalmente em relação a sua composição com o grafeno. Caracterizações como AFM e MET são úteis pois permitem a identificação o tamanho das folhas e espessura presentes no material híbrido assim como a distribuição do material de carbono respectivamente. Um estudo adsorptivo manipulando a composição do híbrido por meio da variação da temperatura e tempo também se torna interessante para a metodologia aplicada pois será possível verificar a influência desses fatores na degradação as folhas de grafeno no híbrido.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6. ed. Nova York: Wiley, 1997. 808 p.
- AHARONI, C.; TOMPKINS, F. C. Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation. *Advances in Catalysis and Related Subjects*, v. 21, p. 1 – 49, 1970.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. *Química nova*, v. 19, n. 3, p. 320 – 330, 1996.
- ALI, R. K.; HULYA, K. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 332 – 339, 2010.
- ALKAIM, A. F. et al. Preparation, structure and adsorption properties of synthesized multiwall carbon nanotubes for highly effective removal of maxilon blue dye. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 2456 – 2462, 2015.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. *Scintia Agrícola*, v. 55, n. 3, p. 379 – 387, 1998.
- AL NAFIEY, A. et al. Reduced graphene oxide decorated with Co₃O₄ nanoparticles (rGO-Co₃O₄) nanocomposite: a reusable catalyst for highly efficient reduction of 4-nitrophenol, and Cr (VI) and dye removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 322, p. 375 – 384, 2017.
- ALSHARAEH, E. et al. Novel route for the preparation of cobalt oxide nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites and their antibacterial activities. *Ceramics International*, v. 42, n. 2, Parte B, p. 3407 – 3410, 2015.
- ALWAN, S. H.; ALSHAMSI, H. A. H.; JASIM, L. S. Rhodamine B removal on A-rGO/cobalt oxide nanoparticles composite by adsorption from contaminated water. *Journal of Molecular Structure*, v. 1161, p. 356 – 365, 2018.
- AMBROSI, A. et al. Electrochemistry of graphene and related materials. *Chemical reviews*, v. 114, n. 14, p. 7150 – 7188, 2014.
- AMIEVA, E. J. C. et al. Graphene-based materials functionalization with natural polymeric biomolecules. *Recent Advances in Graphene Research*, Pramoda Kumar Nayak, IntechOpen, p. 257-298, 2016. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-graphene-research/graphene-based-materials-functionalization-with-natural-polymeric-biomolecules>>. Acesso em: 14 ago. 2016.
- ASKARINEJAD, A.; BAGHERZADEH, M.; MORSALI, A. Catalytic performance of Mn₃O₄ and Co₃O₄ nanocrystals prepared by sonochemical method in epoxidation of styrene and cyclooctene. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 22, p. 6678 – 6682, 2010.

AYAD, M. M.; EL-NASR, A. A. Adsorption of cationic dye (methylene blue) from water using polyaniline nanotubes base. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 34, p. 14377 – 14383, 2010.

AYAWEI, N. et al. Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Oriental Journal of Chemistry*, v. 31, n. 3, p. 1307 – 1318, 2015.

BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, v. 8, n. 3, p. 902 – 907, 2008.

BARBOLINA, I. et al. Purity of graphene oxide determines its antibacterial activity. *2D Materials*, v. 3, n. 2, p. 025025, 2016.

BAYRAMOGLU, G.; ALTINTAS, B.; ARICA, M. Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, v. 152, n. 2-3, p. 339 – 346, 2009.

BECERRIL, H. A. et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS nano*, v. 2, n. 3, p. 463 – 470, 2008.

BEKÇI, Z.; SEKI, Y.; CAVAS, L. Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Journal of hazardous materials*, v. 161, n. 2 – 3, p. 1454 – 1460, 2009.

BERGER, C. et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, v. 312, n. 5777, p. 1191 – 1196, 2006.

BIANCO, A. et al. All in the graphene family—A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, v. 65, p. 1 – 6, 2013.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, v. 18, p. 1501 – 1507, 1984.

BOLOTIN, K. I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, v. 146, n. 9 – 10, p. 351 – 355, 2008.

BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. Modeling of graphite oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 32, p. 10697 – 10701, 2008.

BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Differential potentiometric titration: Development of a methodology for determining the point of zero one titration curve. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 4100 – 4108, 2005.

BRASIL, Lei Federal n. 9433, de 8 de janeiro de 1997. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm>. Acesso em: 06 dez. 2019

BRASIL. Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 06 dez. 2019.

BRODIE, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 149, p. 249 – 259, 1859.

BROWN, T. L.; LEMAY JUNIOR, F. E.; BURSTEN, B. E. *Química, a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, v. 60, n. 2, p. 309 – 319, 1938.

CAI, W. et al. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Applied Physics Letters*, v. 95, n. 12, p. 123115-1 – 123115-3, 2009.

CARVALHO, M. N. et al. Dye removal from textile industrial effluents by adsorption on exfoliated graphite nanoplatelets: kinetic and equilibrium studies. *Water Science & Technology*, v. 73, n. 9, p. 2189 – 2198, 2016.

CHAHKANDI, M. Mechanism of Congo red adsorption on new sol-gel-derived hydroxyapatite nano-particle. *Materials Chemistry and Physics*, v. 202, p. 340 – 351, 2017.

CHANDRA, V.; KIM, K. S. Highly selective adsorption of Hg^{2+} by a polypyrrole–reduced graphene oxide composite. *Chemical Communications*, v. 47, n. 13, p. 3942 – 3944, 2011.

CHANG, Y.; LAI, J. Y.; LEE, D. J. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters: Research updated. *Bioresource technology*, v. 222, p. 513 – 516, 2016.

CHEN, B. C. et al. Self-assembled free-standing graphite oxide membrane. *Advanced Materials*, v. 21, p. 3007 – 3011, 2009.

CHEN, D.; FENG, H.; LI, J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, v. 112, n. 11, p. 6027 – 6053, 2012.

CHEN, J.; WU, X.; SELLONI, A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. *Physical Review B*, v. 83, n. 24, p. 1 – 24, 2011.

CHEN, L. et al. Adsorption of methylene blue in water by reduced graphene oxide: Effect of functional groups. *Materials Express*, v. 3, n. 4, p. 281 – 290, 2013.

CHEN, X. et al. Adsorption of heavy metals by graphene oxide/cellulose hydrogel prepared from NaOH/urea aqueous solution. *Materials*, v. 9, n. 7, p. 1 – 15, 2016.

CHENG, H. et al. A facile method to improve the high rate capability of Co_3O_4 nanowire array electrodes. *Nano Research*, v. 3, n. 12, p. 895 – 901, 2010.

CLAUSE, A. et al. Untersuchungen zur struktur des graphitoxyds. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 291, n. 5 – 6, p. 205 – 220, 1957.

COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. 1. ed. Flórida: CRC Press, 1999. 208 p.

- COSTA, T. R. et al. Fe₃O₄@C core-shell nanoparticles as adsorbent of ionic zinc: evaluating of the adsorptive capacity. *Materials Research*, v. 22, p. 1 – 10, 2019.
- DAI, G. et al. Preparation of Co₃O₄/graphene oxide composites by a depositing-decomposition method and its application for electrochemical determination of glucose. *Journal of The Chinese Chemical Society*, v. 60, n. 4, p. 366 – 370, 2013
- DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 30, n. 1, p. 187 – 439, 2001.
- DIAS, S. L. P. et al. *Química analítica: teoria e prática*. Porto Alegre: Bookman, 2016, 382 p.
- DO, D. D. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. London: Imperial college press, 1998. 916 p.
- DOLBIN, A. V. et al. The effect of thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials. *Applied Surface Science*, v. 361, p. 213 – 220, 2016.
- DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76, p. 137 – 152, 1998.
- DOTTO, G. L. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química Nova*, v. 34, n.7, 1193 – 1199, 2011.
- DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, v. 39, p. 228 – 240, 2010.
- EDA, G. et al. Insulator to semimetal transition in graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 35, p. 15768 – 15771, 2009.
- EDA, G.; CHHOWALLA, M. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Advanced Materials*, v. 22, p. 2392 – 2415, 2010.
- EIZENBERG, M.; BLAKELY, J. M. Carbon monolayer phase condensation on Ni (111). *Surface Science*, v. 82, n. 1, p. 228 – 236, 1979.
- EMEDICALPREP. Adsorption. Disponível em: <<https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/adsorption/>>. Acessado em: 05 jan. 2020.
- ENSAFI, A. A.; JAFARI-ASL, M.; REZAEI, B. A novel enzyme-free amperometric sensor for hydrogen peroxide based on Nafion/exfoliated graphene oxide-Co₃O₄ nanocomposite. *Talanta*, v. 103, p. 322 – 329, 2013.
- ERDOGAN, S. Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 1324 – 1331, 2005.

- EZEIGWE, E. R. et al. Cobalt oxide nanoparticles grown on exfoliated graphene for enhanced electrochemical performance. *Materials Chemistry and Physics*, v. 183, p. 56 – 64, 2016.
- FALCAO, E. H. L.; WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 82, n. 6, p. 524 – 531, 2007.
- FARGHALI, A. A. et al. Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 555, p. 193 – 200, 2013.
- FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, v. 7, p. 79 – 84, 2009.
- FITZER, E. et al. Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and applied chemistry*, v. 67, n. 3, p. 473 – 506, 1995.
- GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. *Science*, v. 324, n. 5934, p. 1530 – 1534, 2009.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. v. 6, p. 11 – 19, 2009.
- GHOSH, T. et al. Preparation of antiferromagnetic Co_3O_4 nanoparticles from two different precursors by pyrolytic method: in vitro antimicrobial activity. *RSC Advances*, v. 4, p. 15022 – 15029, 2014.
- GOMES, K. K. P. *Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção*. 2011. 124 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, 2000.
- GÜRSES A. et al. *Classification of Dye and Pigments*. In: *Dyes and Pigments*. SpringerBriefs in Molecular Science. Suíça: Springer, 2016, 83 p.
- HITKARI, G. et al. Synthesis of chromium doped cobalt oxide ($\text{Cr}:\text{Co}_3\text{O}_4$) nanoparticles by co-precipitation method and enhanced photocatalytic properties in the visible region. *Journal of Material Sciences & Engineering*, v. 7, n. 1:419, p. 1 – 6, 2018.
- HO, Y. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 1, p. 81 – 86, 2006.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. Resources. *Conservation and Recycling*, v. 25, p. 171 – 193, 1999.
- HUANG, Z. et al. Study on the oxidation process of cobalt hydroxide to cobalt oxides at low temperatures. *RSC Advances*, v. 6, p. 80059 – 80064, 2016.
- HUH, S. H. X-ray diffraction of multi-layer graphenes: instant measurement and determination of the number of layers. *Carbon*, v. 78, p. 617 – 621, 2014.

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

IQBAL, M. Z.; ABDALA, A. A. Thermally reduced graphene: synthesis, characterization and dye removal applications. *RSC Advances*, v. 3, n. 46, p. 24455 – 24464, 2013.

JANA, S. et al. Synthesis of self-assembled rGO-Co₃O₄ nanoparticles in nanorods structure for supercapacitor application. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 27, n. 6, p. 2741 – 2746, 2018.

JEONG, H. K. et al. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 4, p. 1362 – 1366, 2008.

JEONG, H. K. et al. Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 6, p. 065418, 2009.

JIANG, X. et al. New branch on old tree: green-synthesized RGO/Fe₃O₄ composite as a photo-Fenton catalyst for rapid decomposition of methylene blue. *Ceramics International*, v. 43, n. 16, p. 14361 – 14368, 2017.

KANG, D. W.; SHIN, H. S. Control of size and physical properties of graphene oxide by changing the oxidation temperature. *Carbon letters*, v. 13, n. 1, p. 39 – 43, 2012.

KAUR, S.; RANI, S.; MAHAJAN, R. K. Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye congo red by biowaste materials as adsorbents. *Journal of Chemistry*, v. 2013, p. 1 – 12, 2012.

KELLY, B. T. *Physics of graphite*. London: Applied Science, 1981. 477 p.

KESAVAN, T. et al. Fabrication of Hollow Co₃O₄ nanospheres and their nanocomposites of CNT and rGO as high-performance anodes for lithium-ion batteries. *Chemistry Select*, v. 3, n. 20, p. 5502 – 5511, 2018.

KISHORE, P. N. R.; JEEVANANDAM, P. Synthesis of cobalt oxide nanoparticles via homogeneous precipitation using different synthetic conditions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 13, n.4, p. 2908 – 2916, 2013.

KOCHMANN, S.; HIRSCH, T.; WOLFBEIS, O. S. Graphenes in chemical sensors and biosensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 39, p. 87 – 113, 2012.

KOSITZI, M. et al. Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents. *Solar Energy*, v. 77, n. 5, p. 591 – 600, 2004.

KOTAKOSKI, J. et al. Toward two-dimensional all-carbon heterostructures via ion beam patterning of single-layer graphene. *Nano Letters*, v. 15, n. 9, p. 5944 – 5949, 2015.

KOTOV, N. A.; DÉKÁNY, I.; FENDLER, J. H. Ultrathin graphite oxide–polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: Transition between conductive and non-conductive states. *Advanced Materials*, v. 8, n. 8, p. 637 – 641, 1996.

- KOUTZAROVA, T. et al. Microstructural study and size control of iron oxide nanoparticles produced by microemulsion technique. *Physica status solidi (c)*, v. 3, n. 5, p. 1302 – 1307, 2006.
- KRISHNAN, D. et al. Energetic graphene oxide: challenges and opportunities. *Nano today*, v. 7, n. 2, p. 137 – 152, 2012.
- KUCINSKIS, G.; BAJARS, G.; KLEPERIS, J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, v. 240, p. 66 – 79, 2013.
- KUDIN, K. N. et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Letters*, v. 8, n. 1, p. 36 – 41, 2008.
- KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química nova*, v. 25, n. 1, p. 78 – 82, 2002.
- LAI, Q. et al. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Advances*, v. 2, n. 3, p. 032146-1 – 032146-5, 2012.
- LANG, J.; YAN, X.; XUE, Q. Facile preparation and electrochemical characterization of cobalt oxide/multi-walled carbon nanotube composites for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 196, n. 18, p. 7841-7846, 2011.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361 – 1403, 1918.
- LAZARIDIS, N. K.; ASOUHIDOU, D. D. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite. *Water research*, v. 37, n. 12, p. 2875 – 2882, 2003.
- LENG, Y. et al. Removal of antimony (III) from aqueous solution by graphene as an adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 211, p. 406 – 411, 2012.
- LI, C. et al. Modified nano-graphite/Fe₃O₄ composite as efficient adsorbent for the removal of methyl violet from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, v. 196, p. 348 – 356, 2014.
- LI, Y. et al. 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, Z. et al. How graphene is cut upon oxidation? *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 18, p. 6320 – 6321, 2009.
- LIMA-TENÓRIO et al. Pseudocapacitance properties of Co₃O₄ nanoparticles synthesized using a modified sol-gel method. *Materials Research*, v. 21, n. 2, 2018.
- LINSEN, B.G.; FORTUIN, J. M. H.; BOER, J. H. *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts*, Londres: Academic Press, 1970. 650 p.

- LIU, C. et al. Advanced materials for energy storage. *Advanced Materials*, v. 22, p. E28 – E62, 2010.
- LIU, S. et al. Lateral dimension-dependent antibacterial activity of graphene oxide sheets. *Langmuir*, v. 28, n. 33, p. 12364 – 12372, 2012.
- LIU, Y.; LIU, Y. J. Review – Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, v. 61, p. 229 – 242, 2008.
- LOPES, I. et al. Size-induced structural modifications affecting Co_3O_4 nanoparticles patterned in SBA-15 silicas. *Chemistry of materials*, v. 18, n. 25, p. 5826 – 5828, 2006.
- LORYUENYONG, V. et al. Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2013, n. 9, p. 1 – 5, 2013.
- LOU, X. W. et al. Self-supported formation of needlelike Co_3O_4 nanotubes and their application as lithium-ion battery electrodes. *Advanced Materials*, v. 20, n. 2, p. 258 – 262, 2008.
- MANIGANDAN, R. et al. Cobalt oxide nanoparticles: characterization and its electrocatalytic activity towards nitrobenzene. *Chemical Science Transactions*, v. 2, n. Supplement 1, p. S47 – S50, 2013.
- MATE, V. R.; SHIRAI, M.; RODE, C. V. Heterogeneous Co_3O_4 catalyst for selective oxidation of aqueous veratryl alcohol using molecular oxygen. *Catalysis Communications*, v. 33, p. 66 – 69, 2013.
- MCALLISTER, M. J. et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials*, v. 19, n. 18, p. 4396 – 4404, 2007.
- MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1996. 208 p.
- MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. *Physical chemistry: a molecular approach*. 1 ed. Sausalito, California: University science books, 1997. 1360 p.
- MERMOUX, M.; CHABRE, Y.; ROUSSEAU, A. FTIR and ^{13}C NMR study of graphite oxide. *Carbon*, v. 29, n. 3, p. 469 – 474, 1991.
- MEYER, J. C. et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, v. 446, n. 7131, p. 60 – 63, 2007.
- MINITHA, C. R. et al. Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and $\pi - \pi$ interactions. *Materials Chemistry and Physics*, v. 194, p. 243 – 252, 2017.
- MORROW, W. K.; PEARTON, S. J.; REN, F. Review of graphene as a solid state diffusion barrier. *Small*, v. 12, n. 1, p. 120 – 134, 2016.

MUSYOKA, S. M. et al. Effect of functionalization on the adsorption capacity of cellulose for the removal of methyl violet. *International Journal of Biological Macromolecules*, 65, 389 – 397, 2014.

NAKAJIMA, T.; MABUCHI, A.; HAGIWARA, R. A new structure model of graphite oxide. *Carbon*, v. 26, n. 3, p. 357 – 361, 1988.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, v. 42, n. 3 – 4, p. 583 – 590, 2009.

NASCIMENTO, R. F. et al. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666 – 669, 2004.

OH, Y. J. et al. Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor. *Electrochimica Acta*, v. 116, p. 118 – 128, 2014.

OLIVEIRA, A. E. F. et al. Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. *Journal of Materials Science*, v. 53, p. 12005 – 12015, 2018.

OLIVEIRA, A. F. et al. Características físico-químicas, energéticas e desempenho da fibra de coco na sorção de óleos diesel e biodiesel. *Revista Energia na Agricultura*, v. 26, n. 3, p. 1 – 13, 2011.

ÖNAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 3, p. 1719 – 1728, 2006.

PAREDES, J. I. et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, v. 24, n. 19, p. 10560 – 10564, 2008.

PARK, J. S. et al. Mesoporous perforated Co_3O_4 nanoparticles with a thin carbon layer for high performance Li-ion battery anodes. *Electrochimica Acta*, v. 264, p. 376 – 385, 2018.

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

PENG, X. Y. et al. Synthesis of electrochemically-reduced graphene oxide film with controllable size and thickness and its use in supercapacitor. *Carbon*, v. 49, n. 11, p. 3488 – 3496, 2011.

PERIASAMY, M.; THIRUMALAIKUMAR, M. Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 609, n. 1 – 2, p. 137 – 151, 2000.

PIAZZI, P. *Aprendendo inteligência: manual de instruções do cérebro para estudantes em geral*. 3 ed. São Paulo: Goya, 2014. 134 p.

POIZOT, P. et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, v. 407, p. 496 – 499, 2000.

PRABAHARAN, D. D. M. et al. Precipitation method and characterization of cobalt oxide nanoparticles. *Applied Physics A*, v. 123, n. 264, p. 1 – 6, 2017.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, v. 10, n. 5, p. 716 – 724, 2009.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, v. 177, n. 1 – 3, p. 70 – 80, 2010.

RAMESHA, G. K. et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 361, n. 1, p. 270 – 277, 2011.

ROBATI, D. et al. Kinetics and thermodynamics of malachite green dye adsorption from aqueous solutions on graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*, v. 214, p. 259 – 263, 2016.

RUESS, G. Über das graphitoxhydroxyd (graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, v. 76, n. 3 – 5, p. 381 – 417, 1947.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*. Estados Unidos da América: Wiley – Interscience Publication, 1984.

RYU, J. et al. Synthesis of diphenylalanine/cobalt oxide hybrid nanowires and their application to energy storage. *ACS Nano*, v. 4, n. 1, p. 159 – 164, 2010.

SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology*, v. 118, n. 5, p. 256 – 269, 2002.

SANTOS, L. K. Estudo do processo de adsorção para remoção de cafeína utilizando a argila bentonita. 2017. 42 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

SCHEUFELE, F. B. et al. Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 1328 – 1341, 2016.

SCHNIEPP, H. C. et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 17, p. 8535 – 8539, 2006.

SENTURK, H. B.; OZDES, D.; DURAN, C. Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent. *Desalination*, v. 252, p. 81 – 87, 2010.

SHAHIL, K. M. F; BALANDIN, A. A. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials. *Solid State Communications*, v. 152, n. 15, p. 1331 – 1340, 2012.

SHARMA, Y. C. et al. Characterization and adsorption studies of *Cocos nucifera* L. activated carbon for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, n. 8, p. 2662 – 2667, 2010.

SHEK, T. H. et al. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange Resin. *Chemical Engineering Journal*, v. 146, p. 63-70, 2009.

SHI, P. et al. Co_3O_4 nanocrystals on grapheme oxide as a synergistic catalyst for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 123 – 124, p. 265 – 272, 2012.

SHIN, H. J. et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, v. 19, n. 12, p. 1987 – 1992, 2009.

SILVA, K. S. Estudo da eficiência adsorptiva de materiais carbonáceos frente a um corante aniônico. 2017. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

SING, K. S. W. et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603 – 6019, 1985.

SOHN, S.; KIM, D. Modification of Langmuir isotherm in solution systems – definition and utilization of concentration dependent factor. *Chemosphere*, v. 58, p. 115 – 123, 2005.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, v. 48, n. 8, p. 2127 – 2150, 2010.

SOUSA NETO, V. O. *Modificação química da casca do coco bruto (*Cocos nucifera*) para remoção de cobre(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo.* 2012. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SPINOLO, G.; ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Surface characterization of Co_3O_4 electrodes prepared by the sol-gel method. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 423, n. 1-2, p. 49 – 57, 1997.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 31, n. 2, p. 1481 – 1487, 1898.

STOLYAROVA, E. et al. High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 104, n. 22, p. 9209 – 9212, 2007.

SUN, S. et al. Facile and eco-friendly synthesis of finger-like Co_3O_4 nanorods for electrochemical energy storage. *Nanomaterials*, v. 5, n. 4, p. 2335 – 2347, 2015.

SUTTER, P. W.; FLEGE, J. J.; SUTTER, E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials*, v. 7, p. 406 – 411, 2008.

TANG, C. W.; WANG, C. B.; CHIEN, S. H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta*, v. 473, n. 1 – 2, p. 68 – 73, 2008.

TELLING, R. H. et al. Wigner defects bridge the graphite gap. *Nature materials*, v. 2, n. 5, p. 333 – 337, 2003.

TRAN, H. V. et al. An electrochemical ELISA-like immunosensor for miRNAs detection based on screen-printed gold electrodes modified with reduced graphene oxide and carbon nanotubes. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 62, p. 25 – 30, 2014.

TRÖMEL, M.; RUSS, M. Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate. *Angewandte Chemie*, v. 99, n. 10, p. 1037 – 1038, 1987.

UDDIN, M. K.; BAIG, U. Synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and their performance towards methyl orange dye removal: Characterisation, adsorption and response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, v. 211, p. 1141 – 1153, 2019.

WANG, C. et al. Synergistic effect of Co₃O₄ nanoparticles and graphene as catalysts for peroxymonosulfate-based orange II degradation with high oxidant utilization efficiency. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 1, p. 336 – 344, 2015.

WANG, H. M. et al. Electronic transport and layer engineering in multilayer graphene structures. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 5, p. 053504-1 – 053504-3, 2008.

WANG, H. W. et al. Preparation of reduced graphene oxide/cobalt oxide composites and their enhanced capacitive behaviors by homogeneous incorporation of reduced graphene oxide sheets in cobalt oxide matrix. *Materials Chemistry and Physics*, v. 130, n. 1 – 2, p. 672 – 679, 2011.

WANG, J.; CHEN, B. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials. *Chemical Engineering Journal*, v. 281, p. 379 – 388, 2015.

WANG, S. et al. Co₃O₄/RGO/Co₃O₄ pseudocomposite grown in situ on a Co foil for high-performance supercapacitors. *RSC Advances*, v. 6, n. 102, p. 99640 – 99647, 2016.

WANG, Y. et al. Weakly ferromagnetic ordered mesoporous Co₃O₄ synthesized by nanocasting from vinyl-functionalized cubic Ia3d mesoporous silica. *Advanced Materials*, v. 17, n. 1, p. 53 – 56, 2005.

WARNER, J. H.; MUKAI, M.; KIRKLAND, A. I. Atomic structure of ABC rhombohedral stacked trilayer graphene. *ACS nano*, v. 6, n. 6, p. 5680 – 5686, 2012.

WEBER, W. J.; SMITH, J. M., Simulation and design models for adsorption processes. *Environ Sci Technol*, v. 21, n. 11, p. 1040 – 1050, 1987.

- WONG, Y. C. et al. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan. *Langmuir*, v. 19, n. 19, p. 7888 – 7894, 2003.
- WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Adsorption of dyes and humic acid from water using chitosan-encapsulated activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, v. 77, n. 11, p. 1269 – 1279, 2002.
- WU, Z.; JOO, H.; LEE, K. Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel. *Chemical Engineering Journal*, v. 112, n. 1 – 3, p. 227 – 236, 2005.
- WU, Z. S. et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, v. 1, p. 107 – 131, 2012.
- XU, J.; WANG, Y.; HU, S. Nanocomposites of graphene and graphene oxides: synthesis, molecular functionalization and application in electrochemical sensors and biosensors. A review. *Microchimica Acta*, v. 184, n. 1, p. 1 – 44, 2017.
- YANG, J. et al. Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 1, p. 111 – 119, 2010.
- YANG, X. et al. Tailored graphene-encapsulated mesoporous Co_3O_4 composite microspheres for high-performance lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 33, p. 17278 – 17283, 2012.
- YANHUA, L. et al. Preparation and application of Co_3O_4 nanostructures with various morphologies. *Progress In Chemistry*, v. 11, p. 2119 – 2125, 2010.
- YU, H. D. et al. Chemical routes to top-down nanofabrication. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 14, p. 6006 – 6018, 2013.
- ZHANG, H. et al. Immobilizing metal-resistant sulfate-reducing bacteria for cadmium removal from aqueous solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 27, n. 6, p. 2851 – 2859, 2018.
- ZHANG, L. et al. Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation. *Carbon*, v. 47, n. 14, p. 3365 – 3368, 2009.
- ZHENG, Y. et al. Controllable Growth of Cobalt Oxide Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide and its Application for Highly Sensitive Glucose Sensor. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 9, p. 7369 – 7381, 2014.
- ZHU, H. T. et al. Synthesis and magnetic properties of antiferromagnetic Co_3O_4 nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, v. 403, n. 18, p. 3141 – 3145, 2008.
- ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, v. 22, n. 35, p. 3906 – 3924, 2010.

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES

Figura 32 – FTIR do óxido de grafite.

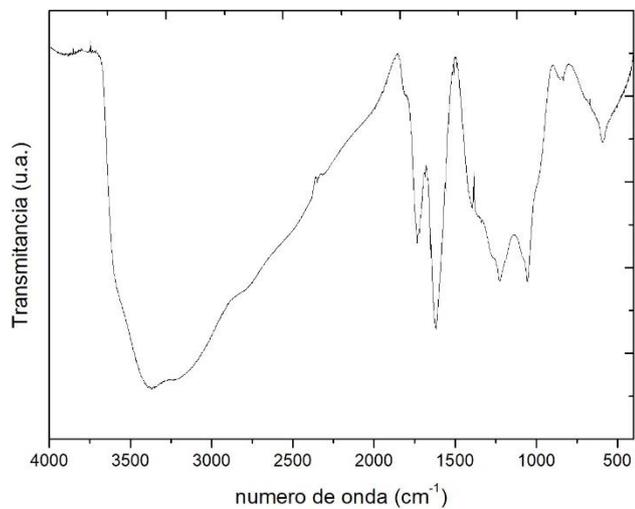


Figura 33 – DRX do grafite precursor.

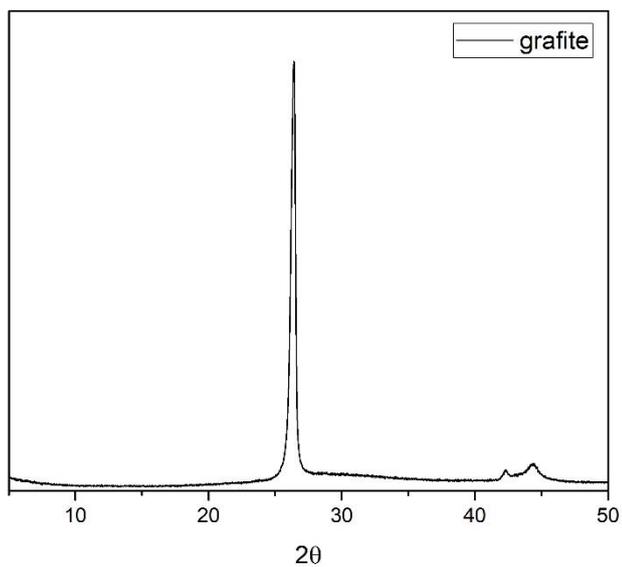


Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura para os materiais sintetizados. a) óxido de grafeno reduzido, b) óxido de cobalto, c) OGR- Co_3O_4 .

