



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**Karolyne Santos da Silva**

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA ADSORTIVA DE MATERIAIS CARBONÁCEOS FRENTE  
A UM CORANTE ANIÔNICO**

**Recife  
2017**

**Karolyne Santos da Silva**

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA ADSORTIVA DE MATERIAIS CARBONÁCEOS  
FRENTE A UM CORANTE ANIÔNICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como parte integrante dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Química Inorgânica

**Orientadores:** Prof. Dr. Eduardo Henrique  
Lago Falcão  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marilda Nascimento Carvalho  
**Co-orientador:** Prof. Dr. Petrus Santa  
Cruz D'Amorim

**Recife**

**2017**

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

S586e

Silva, Karolyne Santos da

Estudo da eficiência adsorptiva de materiais carbonáceos frente a um corante aniônico/ Karoline Santos da Silva. – 2017.

57f. : fig., tab.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química fundamental. Recife, 2017.

Inclui referências

1. Química inorgânica. 2. Nanocarbonos. 3. Adsorção de corantes. 4. Grafeno. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago (Orientador). II. Título.

546

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2018-66

**Karolyne Santos da Silva**

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA ADSORTIVA DE MATERIAIS CARBONÁCEOS  
FRENTE A UM CORANTE ANIÔNICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Ciência de Materiais para obtenção do Grau de Mestre em  
Ciência de Materiais na Universidade Federal de  
Pernambuco.

Data de aprovação: 06 / 11 / 2017

**BANCA EXAMINADORA:**

---

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

---

Prof. Dr. Marcelo Navarro  
Universidade Federal de Pernambuco  
(Examinador interno)

---

Prof. Dra. Fabiana Fim  
Universidade Federal da Paraíba  
(Examinador externo)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida e por me proporcionar um livro em que eu possa a cada dia escrever minha história. A meus pais, Jose Carlos e Irani, pelo amor, pela compreensão, paciência, cuidados, conselhos, por me apoiarem e acreditarem em mim. Ao meu irmão, amigo e ídolo, Carlos Junior, pelo companheirismo, apoio, por dividir comigo todos os momentos de alegrias, esperanças, angústias, tristezas, incertezas, sonhos e sempre que precisei me emprestou seu ombro amigo, suas palavras e sua capacidade de superar os limites.

À minha família pelo amor e torcida. À minha avó materna, Rute, pelo amor, por sua coragem e força. Aos meus avós paternos, Josefa e Fernando, pelo carinho, ensinamentos transmitidos, paciência, cuidados e acolhimento. Às minhas queridas primas e amigas de sempre: Lais, Gleiciane, Fernanda, Andra, Camila e Elis pelo carinho, cuidado, apoio, torcida e por compreenderem minhas ausências e crises existenciais ao longo dessa caminhada.

Aos meus orientadores, Eduardo, pela confiança no meu trabalho e pela compreensão das minhas limitações pessoais; Marilda, pela sua dedicação, respeito e amizade.

Aos amigos do LAMSA, Theia, Manoel (Taperoá), Renan, Flávio, Kaline, Professora Eleonora e Deivson pelos conhecimentos compartilhados, carinho, união e respeito.

Aos amigos da pós-graduação, especialmente Maysa, Aluiz, Simone, Jéssica, Amanda, Fátima por todo esse respeito, risos e agonias compartilhadas, e aos alunos do grupo do professor Eduardo pelos conhecimentos compartilhados.

Termino agradecendo a todos que de uma forma menos direta, mas não menos importante, colaboraram com o seu apoio, amor, amizade, compreensão e incentivo.

A Fé que levo em minha alma,  
Traz a certeza de tudo!

(ZELAYA, N.C., 1978 )

## RESUMO

A adsorção vem sendo bastante aplicada no tratamento de efluentes têxteis, devido principalmente às vantagens econômicas e ambientais, quando comparada com outros métodos de remediação ambiental. Diversas pesquisas vêm apresentando novos materiais com morfologias e funcionalidades voltadas para tornar o processo adsorativo mais eficiente. Neste trabalho foi obtido, pelo método de Hummers, o óxido de grafeno (GO) e, após tratamento químico, o óxido de grafeno reduzido (rGO), com o propósito de aplicá-los como adsorventes para o corante aniônico comercial Indosol Azul SFGL. Os materiais obtidos foram comparados com dois materiais carbonáceos comerciais: um carvão ativado (CA) e o nanocarbono XGnP. As isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K indicaram áreas superficiais de 1190 m<sup>2</sup>/g para o CA, 166 m<sup>2</sup>/g para o GO, 290 m<sup>2</sup>/g para o rGO e 90 m<sup>2</sup>/g para o XGnP. A difração de raios-X e a espectroscopia vibracional confirmaram a oxidação do grafite precursor a GO e sua redução a rGO. Alguns grupos oxigenados nos materiais foram detectados e analisados por espectroscopia vibracional. Os ensaios de adsorção foram realizados a partir da quantidade máxima de remoção do corante pelos adsorventes. Em baixa concentração do corante (até 5,0 mg/L), os quatro materiais foram capazes de remover basicamente 100% do corante. Por outro lado, em concentrações acima de 40,0 mg/L, a remoção decresceu bruscamente, e os materiais sintetizados (GO e rGO) apresentaram melhores desempenhos (até 70% de remoção para o rGO) em comparação com os materiais comerciais. A adsorção do corante foi modelada através de isotermas de adsorção de Freundlich e Lagmuir.

**Palavras-chave:** Nanocarbons. Grafeno. Adsorção de corantes. Isotermas.

## ABSTRACT

Adsorption has been widely applied in the treatment of textile effluents, mainly due to its economic and environmental advantages when compared to other remediation methods. Several adsorbents have been developed with morphologies and functionalities aimed on making the adsorption process more efficient. In this work, graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) were obtained by the Hummers method, with the purpose of applying them as adsorbents for the commercial anionic dye Indosol Azul SFGL. The materials were compared with two commercial carbonaceous materials: an activated carbon (AC) and the nanocarbon XGnP. Nitrogen adsorption isotherms at 77 K indicated surface areas of 1190 m<sup>2</sup>/g for AC, 166 m<sup>2</sup>/g for GO, 290 m<sup>2</sup>/g for rGO and 90 m<sup>2</sup>/g for XGnP. X-ray diffraction and vibrational spectroscopy confirmed the oxidation of graphene to GO and its reduction to rGO. Several oxygen groups were detected on the surface of the materials and studied by vibrational spectroscopy. Subsequently, batch adsorption tests were carried out and the dye removal by the adsorbents was quantified. At low dye concentration (up to 5.0 mg/L), the four materials provided maximum removal. On the other hand, at concentrations above 40.0 mg/L, the removal capability decreased abruptly, and the synthesized materials (GO and rGO) presented better performances (up to 70% removal for rGO). The adsorption of the dye was modeled by adsorption isotherms of Freundlich and Lagmuir.

Keywords: Nanocarbon. Graphene. Adsorption of dyes. Isotherms.



## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Tipos de histerese de acordo com a classificação da IUPAC .....                                                                                                                                                 | 18 |
| Figura 2 - Oxidação de grafite para obter óxido de grafeno - Imagem adaptada de Serp; Macgado, 2013. ....                                                                                                                  | 24 |
| Figura 3 - Redução do GO para rGO - Imagem adaptada de Serp; Machado, 2010.....                                                                                                                                            | 26 |
| Figura 4 – Óxido de grafeno (a) depois de seco em forma de filme (b) GO em forma de pó (c) disperso em água depois de sonificado. ....                                                                                     | 31 |
| Figura 5 - Óxido de grafeno reduzido (a) após a reação de redução (b) após secagem. ..                                                                                                                                     | 32 |
| Figura 6 - imagens de MEV (a) grafite precursor (b) espaçamento entre estas folhas do material depois de oxidado e (c) superfície do GO.....                                                                               | 32 |
| Figura 7 - Imagens de MEV para o rGO (a) superfície e (b) folhas.....                                                                                                                                                      | 33 |
| Figura 8 - XGnP (a) empilhamento das folhas e (b) superfície.....                                                                                                                                                          | 34 |
| Figura 9 - Carvão ativado (a) superfície e (b) poros. ....                                                                                                                                                                 | 34 |
| Figura 10 - Difratomogramas do (a) grafite precursor e (b) óxido de grafeno.....                                                                                                                                           | 35 |
| Figura 11 - Difrátograma do rGO.....                                                                                                                                                                                       | 36 |
| Figura 12 - Difrátograma do XGnP.....                                                                                                                                                                                      | 36 |
| Figura 13- Difrátograma do CA .....                                                                                                                                                                                        | 37 |
| Figura 14 - Espectros FTIR dos materiais: (a) GO e (b) rGO .....                                                                                                                                                           | 37 |
| Figura 15 - Espectros de infravermelho do (c) XGnP e (d) CA.....                                                                                                                                                           | 38 |
| Figura 16 - Espectros Raman do (a) Grafite, (b) óxido de grafeno, (c) óxido de grafeno reduzido, (d) XGnP e (e) carvão ativado. ....                                                                                       | 39 |
| Figura 17 - Curva de adsorção/dessorção do (a) GO, (b) rGO, (c) XGnP e (d) CA. ....                                                                                                                                        | 41 |
| Figura 18 - Efeito do pH sobre a adsorção do corante SFGL pelos materiais (a) GO, (b) rGO, (c) XGnP e (d) CA. Condições experimentais T = 25 °C; m= 0,05g; C <sub>corante</sub> = 50,00 mg/L; 440 rpm. Tempo 120 min. .... | 42 |
| Figura 19 - Comportamento experimental da cinética de adsorção do corante SFGL pelos materiais GO, XGnP e CA. T= 25°C; m= 0,05 g; C <sub>corante</sub> = 60,00 mg/L; 440 rpm. ....                                         | 44 |
| Figura 20 - Modelagem do equilíbrio de adsorção SFGL/GO: ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir. ....                                                                                                        | 45 |
| Figura 21 - Modelagem do equilíbrio de adsorção SFGL/rGO: ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich.....                                                                                                      | 46 |

|                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 22 - Curva experimental de adsorção do XGnP.....                                                                    | 46 |
| Figura 23 - Modelagem do equilíbrio de adsorção corante-CA: ajuste dos dados<br>experimentais ao modelo de Freundlich..... | 47 |
| Figura 24 - Comparação da eficiência de remoção do corante com os materiais (GO,<br>rGO, XGnP e CA). ....                  | 48 |

## **LISTA DE TABELAS**

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Tipos de isoterma de adsorção segundo a classificação da IUPAC ..... | 17 |
| Tabela 2 - Efeito do pH no Ponto de Carga Zero.....                             | 43 |

## SIGLAS E ABREVIATURAS

|        |                                                             |
|--------|-------------------------------------------------------------|
| BET    | Brunauer – Emmet – Teller                                   |
| CA     | Carvão ativado                                              |
| $C_e$  | Concentração de soluto no equilíbrio                        |
| DRX    | Difração de raios-X                                         |
| FTIR   | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier |
| GO     | Óxido de grafeno                                            |
| $K_F$  | Constante de Freundlich                                     |
| $K_L$  | Constante de Langmuir                                       |
| MB     | Azul de metileno                                            |
| MEV    | Microscopia eletrônica de varredura                         |
| PCZ    | Ponto de carga zero                                         |
| PTFE   | Politetrafluoretileno                                       |
| $q_e$  | Capacidade de adsorção no equilíbrio                        |
| $q_m$  | Capacidade de adsorção de saturação na monocamada           |
| rGO    | Óxido de grafeno reduzido                                   |
| UV/VIS | Ultravioleta-visível                                        |
| X (%)  | Porcentagem de remoção                                      |

## SUMÁRIO

|          |                                                                           |    |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>                                                         | 13 |
| 1.1      | OBJETIVO                                                                  | 14 |
| 1.1.1    | <i>Objetivo Geral</i>                                                     | 14 |
| 1.1.2    | <i>Objetivos Específicos</i>                                              | 14 |
| <b>2</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>                                              | 15 |
| 2.1      | CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES POR CORANTES                                    | 15 |
| 2.2      | FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO                                                   | 15 |
| 2.2.1    | <i>Cinética de adsorção</i>                                               | 16 |
| 2.2.2    | <i>Isotermas de adsorção</i>                                              | 17 |
| 2.2.3    | <i>Fatores relevantes para o processo de adsorção</i>                     | 19 |
| 2.2.4    | <i>Adsorção de corante por materiais de carbono</i>                       | 21 |
| 2.3      | GRAFENO E DERIVADOS                                                       | 23 |
| 2.3.1    | <i>Grafite</i>                                                            | 23 |
| 2.3.2    | <i>Grafeno</i>                                                            | 23 |
| 2.3.3    | <i>Óxido de grafeno</i>                                                   | 24 |
| 2.3.4    | <i>Óxido de grafeno reduzido</i>                                          | 25 |
| <b>3</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>                                                | 27 |
| 3.1      | Obtenção dos materiais de carbono                                         | 27 |
| 3.1.1    | <i>Obtenção do óxido de grafite</i>                                       | 27 |
| 3.1.2    | <i>Obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO)</i>                        | 27 |
| 3.1.3    | <i>Obtenção do carvão ativado e material comercial</i>                    | 28 |
| 3.2      | CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS                                              | 28 |
| 3.2.2    | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>                          | 28 |
| 3.2.3    | <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>                                          | 28 |
| 3.2.4    | <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> | 28 |
| 3.2.5    | <i>Espectroscopia Raman</i>                                               | 28 |
| 3.2.6    | <i>Medidas de adsorção com nitrogênio</i>                                 | 29 |
| 3.2.7    | <i>Espectroscopia UV/Vis</i>                                              | 29 |
| 3.2.8    | <i>Potencial de Carga Zero (PZC)</i>                                      | 29 |
| 3.2.9    | <i>Efeito do pH</i>                                                       | 29 |
| 3.2.10   | <i>Cinética de adsorção</i>                                               | 30 |
| 3.2.11   | <i>Equilíbrio de Adsorção</i>                                             | 30 |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                                             | 31 |
| 4.1      | OBTENÇÃO DOS MATERIAIS                                                    | 31 |
| 4.2      | CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS                                              | 32 |
| 4.2.1    | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>                                | 32 |
| 4.2.2    | <i>Difração de Raios-X</i>                                                | 35 |
| 4.2.3    | <i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier</i>        | 37 |
| 4.2.4    | <i>Espectroscopia Raman</i>                                               | 39 |
| 4.2.5    | <i>Medidas de adsorção com nitrogênio</i>                                 | 40 |
| 4.2.6    | <i>Influência do pH</i>                                                   | 41 |
| 4.2.7    | <i>Ponto de Carga Zero (PCZ)</i>                                          | 43 |
| 4.2.8    | <i>Cinética</i>                                                           | 43 |
| 4.2.9    | <i>Equilíbrio de adsorção</i>                                             | 44 |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES</b>                                                         | 49 |
| <b>6</b> | <b>PERSPECTIVA</b>                                                        | 50 |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b>                                                        | 51 |

## 1 INTRODUÇÃO

O tratamento de águas provenientes de indústrias têxteis, plásticos, corantes, alimentares, cosméticos, papel e outras é de extrema importância, pois esses efluentes contêm uma grande quantidade de corantes que provoca grave poluição ambiental. Os corantes possuem estruturas aromáticas complexas que muitas vezes são desafiadoras para separar ou degradar (DUTTA *et al.*, 2016).

Os processos convencionais para remoção de corante são oxidação, degradação fotocatalítica, osmose reversa e adsorção. A adsorção é amplamente utilizada devido à alta eficiência, facilidade de operação e baixo custo. Nesse sentido, tem crescido o interesse na investigação de novos materiais adsorventes.

A maioria dos materiais a base de carbono apresentam propriedades como elevada área superficial específica (YU *et al.*, 2011), módulo de Young para o grafeno a ordem de 1 TPa (BIANCO *et al.*, 2013). Essas e outras propriedades conferem a esses materiais um vasto potencial de aplicações científicas e tecnológicas, tais como adsorventes (KIM *et al.*, 2015; RAMESHA *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2014), supercapacitores (YASSIN *et al.*, 2017; XING *et al.*, 2017), sensores de gás (KIM *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2016), biossensores (FU *et al.*, 2017; MONDAL *et al.*, 2017) e células solares (MEMON *et al.*, 2017).

Neste trabalho foram preparadas amostras de óxido de grafeno e óxido grafeno reduzido, as quais foram caracterizadas e testadas como potenciais adsorventes para o corante indosol azul. Amostras de Carvão ativado e do grafeno comercial XGnP foram comparadas com os materiais sintetizados pelo método de Hummers, o óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), obtido por tratamento químico. Posteriormente todos os materiais foram aplicados como adsorvente do corante aniônico comercial Indosol Azul SFGL.

## 1.1 OBJETIVO

### 1.1.1 *Objetivo Geral*

Este trabalho teve por objetivo principal comparar quatro materiais carbonáceos diferentes como adsorventes de um corante aniônico comercial.

### 1.1.2 *Objetivos Específicos*

- Obter o óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) a partir do grafite pelo método de Hummers modificado seguido de redução química;
- Caracterizar os materiais;
- Avaliar os materiais sintetizados como adsorventes do corante SFGL;
- Comparar a eficiência de remoção dos materiais sintetizados com os adsorventes XGnP® (grafeno comercial) e carvão ativado.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES POR CORANTES

As águas residuais provenientes das indústrias têxteis, de papel, de alimentos e da borracha estão contaminadas por vários corantes sintéticos. Estes são considerados poluentes perigosos, por conterem alguns componentes potencialmente tóxicos, cancerígenos, teratogênicos ou mutagênicos para a natureza (KONICK *et al.*, 2017). Nesses efluentes ainda se detectam significativas quantidades de compostos orgânicos (entre eles os corantes) e metais, mantendo-os frequentemente em condições insuficientes para reutilização em processo ou para descarte em corpos hídricos receptores (CARVALHO *et al.*, 2012).

O tratamento das águas residuais depende das propriedades físico-químicas do corante (ABBASSI *et al.*, 2013). As principais metodologias propostas para remover os corantes de águas residuais são: oxidação, degradação fotocatalítica, osmose reversa e adsorção (LEODOPOULOS *et al.*, 2014; YAGUB *et al.*, 2014). A adsorção é um método usual utilizado para o tratamento de águas residuais e remoção de corantes, devido à disponibilidade de adsorventes, simplicidade em operação e alta eficiência (KIM *et al.*, 2017).

### 2.2 FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO

A adsorção é um processo no qual uma espécie química (adsorvato) é atraída para a superfície do adsorvente (Atkins; Jones, 2004). De acordo com as forças envolvidas no contato entre adsorvente e adsorvato, a adsorção pode ser classificada como adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

A adsorção física é a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolvendo uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída a forças supramoleculares, como a de Van der Waals. Considerando a adsorção como um fenômeno de superfície, a natureza da superfície dos adsorventes é especialmente importante para a compreensão dos mecanismos de interações entre adsorvente e adsorvato. Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 10 kcal/mol, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).



### 2.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção estuda a evolução do processo adsorptivo em função do tempo. Por meio dela, é possível compreender a influência do tempo de contato sobre a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente. Os estudos de cinética são fundamentais para determinar as condições ideais para se alcançar a alta eficiência no sistema, podendo ser influenciado diretamente pelas características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular, solubilidade), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) bem como da solução (pH, temperatura e concentração) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Uma das equações mais usuais de taxas para adsorção em superfícies sólidas para sistemas de adsorção sólido/liquido é conhecido como equação de Lagergren (1998). Esta é uma equação cinética de pseudo-primeira ordem, frequentemente aplicada para modelar os dados experimentais da cinética de adsorção, equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{eq} - q_t) \quad (1)$$

sendo  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem e  $q_{eq}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) as quantidades adsorvidas de corante no equilíbrio e no instante de tempo  $t$ , respectivamente.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também mede a capacidade de adsorção da fase sólida e descreve o comportamento do processo em todo o tempo de contato estudado. A equação 2 descreve esse modelo.

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

sendo  $K_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem e  $q_{eq}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) as quantidades adsorvidas de corante no equilíbrio e no instante de tempo  $t$ , respectivamente.

Esses modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a velocidade de adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. Os modelos propostos devem proporcionar um bom ajuste aos dados experimentais e também perspectivas sobre os mecanismos de adsorção, ou seja, devem prever o comportamento do processo estudado.

### 2.2.2 Isotermas de adsorção

As isotermas são empregadas na caracterização da retenção de substâncias químicas pelos sólidos adsorventes, permitindo representar graficamente a concentração de material adsorvente em função da quantidade de soluto adsorvida em uma dada temperatura por unidade de massa de adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MARRAKCHI *et al.*, 2017). Diversos autores SHARMA *et al.*, 2014; PENG *et al.*, 2016; ROBATI *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2015; MARRAKCHI *et al.*, 2017, entre outros) utilizaram esses modelos cinéticos para modelar os seus dados experimentais de adsorção de corantes por materiais de carbono.

A determinação de isotermas de adsorção é a base para caracterização das propriedades superficiais dos materiais. Parâmetros como área superficial específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros são normalmente determinados a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de vapor (CONDON, 2006). Segundo a classificação da IUPAC, a maioria dos materiais porosos corresponde a um dos seis tipos básicos de isotermas de adsorção (IUPAC, 1982), apresentados na Tabela 1.

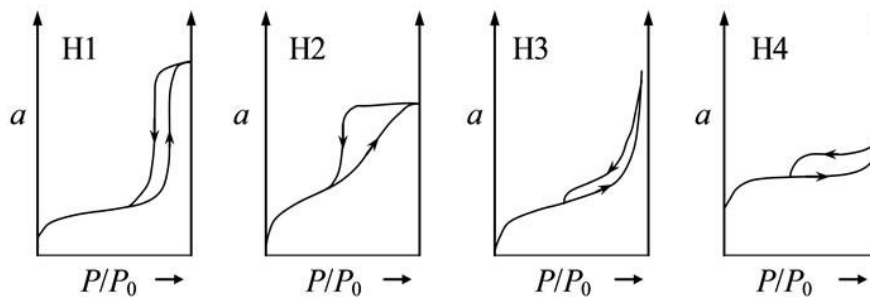
Tabela 2 - Tipos de isoterma de adsorção segundo a classificação da IUPAC.

| Isotermas | Características                                                                                                      |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tipo I    | Côncavo para o eixo $P/P^0$ , característica de sólidos microporosos                                                 |
| Tipo II   | Característica de sólidos não-porosos e macroporosos, adsorção g de monocamada-multicamada                           |
| Tipo III  | Convexo para o eixo $P/P^0$ e caracterizando sólidos não-porosos                                                     |
| Tipo IV   | Característica de sólidos mesoporosos, em que a parte inicial desta isoterma é igual a isoterma do Tipo II           |
| Tipo V    | Muito incomum, caracteriza sólidos mesoporosos                                                                       |
| Tipo VI   | Caracteriza sólidos não-porosos com uma superfície quase completamente uniforme; possui mais de um ponto de inflexão |

Fonte: Wang, et. al, 2015

A histerese de adsorção ocorre quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem (IUPAC, 1985). São identificados quatro tipos de histereses que correspondem a diferentes estruturas de poros (WANG *et al.*, 2012), como mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Tipos de histerese de acordo com a classificação da IUPAC



- Tipo H1 - Poros em canais cilíndricos bem definidos
- Tipo H2 - Poros desordenados (poros bloqueados, fenômeno de percolação)
- Tipo H3 – Agregados não-rígidos de partículas em placas (poros em formato de fenda)
- Tipo H4 - Poros de fendas estreitas, incluindo poros na região de microporos

A aplicação dos modelos de equilíbrio permite a determinação de constantes cujos valores expressam propriedades da superfície e afinidades entre as fases. Os valores de capacidade máxima de adsorção e constantes de equilíbrio são estimados, possibilitando a interpretação das curvas experimentais e de como o adsorvato foi removido pelo adsorvente.

Tradicionalmente a isoterma de Langmuir é aceita para adsorção de monocamada com a hipótese de que as moléculas são adsorvidas na superfície do material em sítios ativos definidos (YANG, 1987). O modelo é expresso pela equação 3.

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

sendo  $q_e$  a capacidade de adsorção ( $mg.g^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de soluto no equilíbrio ( $mg.L^{-1}$ ),  $q_m$  a capacidade de adsorção de saturação na monocamada ( $mg.g^{-1}$ ) e  $K_L$  a constante de equilíbrio da adsorção de Langmuir.

Freundlich propôs uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas e para uma adsorção em multicamada. O modelo é expresso pela Equação 4 (YANG, 1987; LI *et al.*, 2005).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

sendo  $q_e$  a capacidade de adsorção que é a concentração de soluto no equilíbrio em  $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $k_F$  a constante de Freundlich, e  $n$  um parâmetro empírico do modelo, que quando varia na faixa  $1 < n < 10$  indica adsorção favorável. Todas essas constantes dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam, com a distribuição da capacidade de adsorção dos sítios ativos do adsorvente.

### 2.2.3 Fatores relevantes para o processo de adsorção

Vários fatores afetam o processo de adsorção. Estes fatores podem ser referentes ao adsorvente (porosidade, natureza química, etc), ao adsorvato, ou ao meio em que ocorre o processo (pH, polaridade, etc). O pH do meio é um dos fatores mais importantes, pois este afeta não só a estrutura da molécula do adsorvato, como a carga líquida na superfície do adsorvente. A adsorção de corantes é influenciada pelo grau de ionização do corante e pela carga superficial do adsorvente, que por sua vez são influenciados pelo pH da solução (YU *et al.*, 2015; NETPRADIT, *et al.*, 2004). No caso do adsorvente, por exemplo, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Um parâmetro importante a ser conhecido é o Ponto de Carga Zero (PCZ), que é definido como sendo o pH no qual a carga líquida na superfície do adsorvente é nula. A adsorção de corantes aniônicos é favorecida em pH inferior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente, devido à carga líquida positiva em sua superfície. De modo análogo, corantes catiônicos têm sua adsorção favorecida em valores de pH mais altos que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente, devido à carga líquida negativa em sua superfície. (ONG *et al.*, 2014; BANERJEE *et al.*, 2013; WU *et al.*, 2014).

Os diferentes grupos funcionais sobre a superfície dos materiais carbonáceos em geral são determinantes quanto ao caráter ácido ou básico do material. Esta característica

irá determinar os tipos de moléculas que terão maiores afinidades para serem adsorvidas em sua superfície (QIU, 2011).

Uma característica também relevante ao processo adsorativo que envolve os materiais carbonáceos como adsorventes são as medidas de tamanho, volume, distribuição e densidade de poros e área superficial específica, ou seja, sua porosidade.

O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é empregado para determinar a área superficial, distribuição, tamanho ou volume de poros através da análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K. A curva de adsorção pode ser obtida a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com moléculas provenientes da fase gasosa, dessa forma ocorrendo um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante e a quantidade de gás adsorvido pode ser calculada pela diminuição da pressão. O processo inverso, ou seja, a remoção das moléculas contidas no poro, também pode ser utilizado, gerando a curva de dessorção (WEBB; ORR, 1997).

É realmente importante o entendimento da formação e estrutura do material, pois acredita-se que as propriedades físicas e consequentemente o comportamento adsorativo do material sejam afetados (GREGG; SING, 1982). Os poros correspondem a cavidades intrínsecas ao material adsorvente, servindo de suporte para a migração do adsorvato. O tamanho de poro pode ser expresso em termos de diâmetro (ou raio) de abertura, onde o volume total dos poros é definido como a soma de todos os espaços ocupados (BARRET *et al.*, 1951; GREGG, SING, 1982).

A IUPAC estabeleceu a classificação dos materiais quanto à forma e ao tamanho dos poros. Poros com diâmetro ou fendas com largura menores que 2 nm são classificados como microporos. Aqueles com diâmetros entre 2 nm e 50 nm são definidos como mesoporos. Macroporos, por fim, são aqueles que apresentam larguras ou diâmetros maiores que 50 nm (IUPAC, 1982).

Outro fator relevante que pode ser determinada pela adsorção física de um gás na superfície de um sólido, calculando a quantidade de gás adsorvido correspondente à camada monomolecular na superfície. Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente (SEKAR *et al.*, 2004).

#### 2.2.4 Adsorção de corante por materiais de carbono

A classe dos adsorventes carbonáceos engloba os materiais de carbono tradicionalmente associados à adsorção, como os carvões ativados e nanotubos de carbono, que mostram alta capacidade para a adsorção de corantes (WANG *et al.*, 2012). Os nanotubos de carbono possuem estruturas únicas, com propriedades eletrônicas e mecânicas notáveis. É sua área superficial elevada, entretanto (podendo atingir 1300 m<sup>2</sup>/g), que o torna um material promissor para aplicação como adsorvente de corantes (MITTAL *et al.*, 2015). O mecanismo de adsorção predominante varia de acordo com o tipo de corante orgânico, devido às diferentes possibilidades de interação com a superfície (interações eletrostáticas, hidrofóbicas, ligações de hidrogênio, de Van der Waals, e outras) (WANG *et al.*, 2015).

O carvão ativado é um material poroso que possui estrutura constituída por um conjunto irregular de camadas de átomos de carbono sp<sup>2</sup> (com significativa fração de carbono sp<sup>3</sup>) onde os espaços entre as camadas constituem a porosidade do material. Esta constituição evita a formação de grafite mesmo quando o carvão é aquecido acima dos 300 °C (RUTHVEN, 1984; CARDOSO *et al.*, 2011). Tradicionalmente os carvões ativados são utilizados como adsorventes de corantes, por terem uma alta área superficial específica, que varia de 600 a 1500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (RODRÍGUES-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998) e por serem relativamente baratos.

Marrakchi e colaboradores (2017) estudaram um carvão mesoporoso rico em nitrogênio de alta qualidade (FSCA). O material obtido tinha uma área superficial de 1867 m<sup>2</sup>/g, tamanho de poro de 2,5 nm e volume de mesoporos de 0,38 cm<sup>3</sup>/g. A eficiência de adsorção do FSAC foi observada pelos efeitos da concentração inicial de corante (25-400 mg/L), temperatura (30-50 °C) e pH (3-11) na adsorção de Azul de Metileno (AM). A avaliação da absorção do azul de metileno por FSCA revelou que a isoterma de Langmuir e o modelo de adsorção de pseudossegunda ordem descreveram adequadamente os dados experimentais.

Em geral, a remoção de corantes iônicos usando nanomateriais à base de carbono (GO e rGO) têm sido objeto de crescente interesse por apresentarem vantagens relevantes como uma ótima interação do corante com a superfície dos materiais, resultando em uma boa eficiência de remoção. Essa eficiência foi observada por diversos autores (RAMESHA *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012; BAI *et al.*, 2012).

Sharma e colaboradores (2014) avaliaram a adsorção do corante Verde de Metila sobre óxido de grafeno reduzido (rGO). Houve aumento da capacidade de adsorção com o aumento do pH. A presença de outros íons como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  também influenciou a adsorção devido à alteração nas propriedades da superfície. O aumento da capacidade de adsorção com o pH foi atribuído à interação eletrostática entre as cargas dos grupos polares negativamente carregados das folhas rGO e as cargas dos grupos polarizados de carga positiva da molécula de corante catiônico.

Em 2015, Moradi e colaboradores sintetizaram grafeno e óxido de grafeno (GO) pelo método de Hummer-Offeman e aplicaram os materiais como adsorvente para a remoção de dois corantes catiônicos, o vermelho básico 12 (BR 12) e vermelho básico 46 (BR 46) em solução aquosa. Os autores investigaram a influência de parâmetros físico-químicos no processo adsorptivo como tempo de contato, temperatura e pH, e reportaram o pH 9 relacionado com a máxima adsorção para os corantes catiônicos devido à presença de cargas negativas ( $\text{OH}^-$ ) presentes na superfície do material.

Peng *et al.* (2016) demonstraram o efeito do ponto de carga zero e pH da solução inicial na remoção do azul de metileno (AM) por óxido de grafeno. Os pesquisadores observaram que a adsorção de AM na presença de cátions diminuiu. Por outro lado, a adsorção aumentou na presença de ânions enquanto que na presença de ânions aumentou. O processo de adsorção foi bem descrito por um modelo de cinética de pseudo-segunda ordem e os autores apontaram que o modelo de Langmuir melhor representou os dados experimentais.

Jiao e colaboradores estudaram a adsorção de corantes catiônicos em sobre a adsorção de corantes catiônicos sobre óxidos de grafeno (GOs). Os resultados demonstraram que grafites com graus de grafitização menores foram mais facilmente oxidados, e os GO preparados a partir desses grafites tinham mais grupos contendo oxigênio, graus mais elevados de defeitos, camadas mais finas e áreas de superfície específicas mais altas. Os dados de equilíbrio estavam em melhor acordo com o modelo Langmuir. Além disso, a adsorção do corante catiônico azul nos GOs foi bem descrita pelo modelo cinético pseudossegunda ordem.

Kim e colaboradores (2015) demonstraram comportamentos de adsorção e as diferentes interações do corante vermelho ácido e azul de metileno em óxido de grafeno reduzido (rGO). Os estudos resultaram em diferentes comportamentos de adsorção e as diferenças entre a capacidade de adsorção dos corantes. Os dados de equilíbrio para azul

de metileno são ajustados à isoterma do modelo de Langmuir, enquanto o modelo de Freundlich é adequado para a isoterma de equilíbrio de vermelho ácido.

## 2.3 GRAFENO E DERIVADOS

### 2.3.1 *Grafite*

O grafite é a forma alotrópica do carbono mais abundante, termodinamicamente estável a temperatura e pressão ambientes. Nessa forma, a hibridização dos átomos de carbono é do tipo  $sp^2$  organizado em anéis de seis átomos. O conjunto destes anéis forma lâminas conhecida como grafeno, que se sobrepõem ligados entre si por forças de van der Waals. Essa interação é mais fraca que a ligação covalente, que leva ao espaçamento característico de 3,35 Å entre os planos (TAUT *et al.*, 2014; RICHTER *et al.*, 2014).

O grafite é um material leve e possui inúmeras aplicações reais e potenciais em armazenamento de hidrogênio (LUCKING *et al.*, 2005), sensores (CALAS-BLANCHARD *et al.*, 2003), catálise (LI *et al.*, 2007), materiais biomédicos (TRYBA *et al.*, 2005) e muitas outras. O grafite é um bom adsorvente devido polaridade fraca, à natureza hidrofóbica e lipofílica a uma capacidade de sorção seletiva extremamente alta para compostos orgânicos (ZHAO, Liu, 2013).

Em 2009, Zhao e Liu usaram grafite expandido como adsorvente para a remoção do corante catiônico azul de metileno (AM), a partir de soluções aquosas. Os resultados experimentais mostraram que o pH básico, o aumento da concentração inicial de corante e alta temperatura favoreceu a adsorção. O equilíbrio de adsorção do corante foi atingido rapidamente após 5 min de contato. Os resultados indicaram que o grafite expandido poderia ser empregado como um adsorvente eficiente para remoção de corantes têxteis de efluentes.

### 2.3.2 *Grafeno*

Na definição da IUPAC, grafeno consiste numa camada única de carbono com natureza de hidrocarboneto aromático policíclico (MCNAUGHT, 2016). Além das suas muitas aplicações, outras áreas de pesquisa incluem desenvolvimento de técnicas para produzir materiais nanoestruturados com controle do número de camadas e para melhorar a qualidade estrutural das camadas obtidas (GUPTA, 2015).



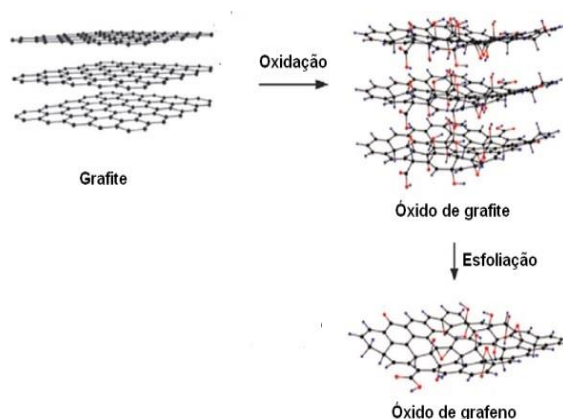
Novoselov e Geim foram os primeiros a isolar o grafeno usando um método mecânico para esfoliar as folhas de grafeno da estrutura do grafite (NOVOSELOV *et al.*, 2005). Eles usaram fitas adesivas para remover algumas camadas de grafite, e depois usaram um substrato para reduzir ainda mais o número de camadas de grafite até obter uma única camada de grafeno.

Wang e colaboradores (2013) observaram que o grafeno apresenta superfície hidrofóbica e alta capacidade de adsorção de moléculas com certas características-específicas (p.ex. compostos aromáticos e apolares).

### 2.3.3 Óxido de grafeno

O óxido de grafite tem uma estrutura em camadas similar ao grafite, mas os planos dos átomos de carbono no óxido de grafite são fortemente decorados por grupos contendo oxigênio, tais como ácido carboxílico, fenol, peróxido, e outros (Figura 2). Esses grupos não só expandem a distância interplanar, mas também tornam o material solúvel em água sob ultrassom moderada (YANG *et al.*, 2015; PEI *et al.*, 2012). Se o material esfoliado contém apenas poucas camadas de átomos de carbono (até 10 folhas empilhadas), como o grafeno; estas folhas são denominadas óxido de grafeno (GO). A propriedade mais atraente do GO é que pode ser (parcialmente) reduzido, removendo os grupos contendo oxigênio com recuperação (parcial) da estrutura conjugada (CHEN *et al.*, 2015; MONDA *et al.*, 2015).

Figura 2 - Oxidação de grafite para obter óxido de grafeno - Imagem adaptada de Serp; Macgado, 2013.



Na síntese do óxido de grafeno são utilizados ácido sulfúrico, permanganato de potássio e água oxigenada. A esfoliação a grafeno é facilitada pela oxidação do grafite. Com a

funcionalização, o espaço entre os planos grafíticos aumenta e a força de van der Waals entre os planos é reduzida (ACIK; CHABAL, 2013).

Em 1859 Brodie relatou pela primeira vez a possibilidade da esfoliação do grafite, usando grupos funcionais introduzidos no grafite por oxidação. Posteriormente o grafite oxidado passa por uma redução química, onde tem-se a remoção dos grupos e o menor número de folhas do grafite (KWON; LEE, 2015).

O método de Brodie foi modificado por Staudenmaier, que adicionou sal de clorato em alíquotas múltiplas ao longo da reação. Esses experimentos de intercalação e oxidação são os primeiros exemplos da delaminação de grafite em suas lamelas constituintes (STAUDENMAIER, 1898).

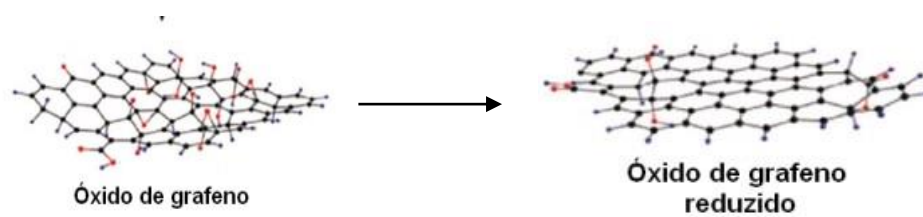
Em 1958, Hummers e Offeman propuseram uma via mais rápida e segura para produção de óxido de grafite. Neste método o grafite é disperso em uma mistura de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio (substituindo o clorato de potássio) a 45 °C durante algumas horas (HUMMERS; OFFEMAN *et al.*, 1958). Após algumas modificações este método tornou-se um dos mais utilizados para a produção do óxido de grafeno.

#### 2.3.4 Óxido de grafeno reduzido

Folhas de GO reduzidas (rGO) geralmente são consideradas como um tipo de grafeno quimicamente derivado (Shen *et al.*, 2015). A redução do material permite com que a maioria dos grupos superficiais (fenólicos, epoxi e carboxílicos) sejam removidos fazendo com que o material fique com a menor quantidade de folhas e com características mais aproximadas às do grafeno. Existem vários métodos para a redução do óxido de grafeno, sendo o mais comum o da redução química. Diversos agentes redutores são utilizados, tais como: hidrazina (MORIMOTO *et al.*, 2016), borohidreto de sódio (PEI; CHENG, 2012) e ácido ascórbico (FERNÁNDEZ-MERINO *et al.*, 2012).

Em termos de propriedades estruturais e eletrônicas, os métodos por redução térmica e redução química resultam em rGO (Figura 3). No entanto, na redução térmica não há necessidade de etapas de purificação, sendo empregada somente temperatura. Este método é, portanto, mais barato e rápido, embora

Figura 3 - Redução do GO para rGO - Imagem adaptada de Serp; Machado, 2010



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Obtenção dos materiais de carbono

##### 3.1.1 Obtenção do óxido de grafite

A obtenção do óxido de grafite baseou-se no mét. de Hummers modificado (MINITHA, *et al.*, 2017; MORADI *et al.*, 2015), como detalhado a seguir.

Em um béquer de 500 mL adicionou-se 1,0 g de grafite em pó (Sigma Aldrich 282863 - 99,5% de pureza, tamanho da partícula 20  $\mu\text{m}$ ), seguido de 25,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (Nova Química 95,0 - 98,0%). Colocou-se o béquer em banho de gelo e deixou-se sob agitação constante até que a mistura alcançasse uma temperatura de  $\sim 10^\circ\text{C}$ . Adicionou-se então, lentamente, 3,0 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ , 100% Merck). Após toda adição do  $\text{KMnO}_4$  retirou-se o banho de gelo e manteve-se a mistura sob agitação constante à temperatura ambiente. Após 24 h adicionou-se vagorosamente 46 mL de água destilada. Em seguida fez-se adição rápida de 140 mL água destilada seguido de 10 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – 30% - Vetec). Observou-se que a suspensão se tornou amarelada e um material marrom escuro depositou-se no fundo do recipiente.

Adicionou-se 30 mL de  $\text{HCl}$  (3%) à suspensão, para remoção de impurezas. Em seguida o material foi lavado com água destilada sucessivas vezes (9 a 10 vezes) até atingir pH 6,0. Por fim, colocou-se o GO para secar na estufa a uma temperatura de  $80^\circ\text{C}$  por 8 h.

##### 3.1.2 Obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO)

O material sintetizado anteriormente foi reduzido pela rota química utilizando-se uma solução de borohidreto de sódio a 10%. O material foi colocado em um béquer de 500 mL com 30 mL de água destilada. Em seguida levou-se a solução para o ultrassom de banho por 60 min para dispersar e então obter o óxido de grafeno (GO). A essa dispersão foram adicionados 20 mL de  $\text{NaBH}_4$  (VETEC – Pureza 98%), a qual foi levada a uma chapa de aquecimento e agitação simultânea até atingir  $80^\circ\text{C}$ , mantendo a esta temperatura por um período de 1 h.

A suspensão foi lavada sucessivas vezes (6 a 7 vezes) com água destilada até atingir pH 7,0. Por fim o rGO foi seco a  $80^\circ\text{C}$  na estufa por 9 h.

### 3.1.3 *Obtenção do carvão ativado e material comercial*

O carvão ativado foi obtido por meio de ativação química do mesocarpo do coco, com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , seguida de aquecimento a 800 °C por 8 h sob atmosfera inerte. Este material foi preparado e cedido pelo prof. Deivson Sales, da Universidade de Pernambuco. O XGnP, têm espessura de 15 nm e tamanho lateral de 25  $\mu\text{m}$  e foi adquirido de forma comercial.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 3.2.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As amostras foram observadas por MEV foram fixadas em porta-amostra próprio do equipamento (*stub* de alumínio) com fita de carbono, e cobertas com uma camada de ouro fina (~20 nm). As imagens foram obtidas nos equipamentos MEV SS 550 (Shimadzu) e MEV-FEG MIRA3LM (Tescan). Os parâmetros para a aquisição de imagens foram ajustados de acordo com cada amostra e com a magnificação desejada.

### 3.2.3 *Difração de Raios-X (DRX)*

As amostras para análise por difração de raios-X foram utilizadas na forma de pó, em porta-amostra próprio do equipamento. Utilizou-se o difratômetro de raios-X modelo D8 Advance Davinci, da Bruker. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente entre 10 e 90°, delta-theta (ou 2theta), tipo 0,02 deg ou algo assim.

### 3.2.4 *Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu modelo IR Tracer-100. As amostras foram preparadas prensando-se (2 Torr) uma mistura de cerca de 0,1 mg de material em 100 mg de KBr.

### 3.2.5 *Espectroscopia Raman*

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas em um equipamento Modelo 300 S (WITec) com excitação em 532 nm (potência menor que 0,5 mW). Em cada amostra foi realizada a medida de três espectros individuais em pontos aleatórios. Cada espectro foi obtido com acumulações de 30 s usando uma lente de 100 e uma grade de 600 linhas  $\text{mm}^{-1}$ . A potência baixa foi usada em todas as medidas para evitar o superaquecimento da amostra.

### 3.2.6 *Medidas de adsorção com nitrogênio*

As áreas superficiais de BET, volume e tamanho de poro foram obtidos a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, usando um porosímetro ASAP 2600 da Micromeritics. As amostras foram submetidas a degaseificação a 150 °C durante 2 h antes das medidas.

### 3.2.7 *Espectroscopia UV/Vis*

As concentrações (Ce) residuais dos corantes em solução foram analisadas via UV/Vis (Spectroquant® Pharo 300, Merck). A varredura preliminar indicou comprimento de onda máximo de absorção em 593 nm para o Indosol Azul SFGL.

### 3.2.8 *Potencial de Carga Zero (PZC)*

A metodologia empregada para a determinação do ponto de carga zero é denominada “experimento dos 11 pontos”, e foi descrita por REGALBUTO; ROBLES (2004). O procedimento consistiu em preparar misturas de 50,0 mg de cada material em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o PCZ corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial.

### 3.2.9 *Efeito do pH*

Os estudos desenvolvidos por JIANG *et al.* (2016) e QI *et al.* (2017) sugerem que o valor do pH da solução tem um efeito significativo na adsorção, devido à forte influência sobre a carga superficial do adsorvente. Utilizou-se uma ampla faixa de pH (1, 3, 7, 10, 12 e 14), ajustados com soluções de HCl 0,1M e NaOH 0,1M. A partir desses resultados, o controle do pH passou a ser utilizado como um parâmetro para os experimentos de adsorção empregando-se condições semelhantes no presente trabalho. Alíquotas de 50,0 mL da solução de corante, preparadas na concentração de 50 mg/L, foram colocadas em contato com 0,05 g de cada material em frascos erlenmeyer (250 mL) por 120 min, sob agitação de 440 rpm. As amostras foram então filtradas com filtro hidrofílico PTFE, poro

0,22  $\mu\text{m}$  (Analítica). As concentrações ( $C_e$ ) residuais do corante em solução foram analisadas por UV/Vis.

#### 3.2.10 Cinética de adsorção

A evolução da adsorção com tempo foi avaliada sob as seguintes condições: em um erlenmeyer de 150 mL, foram adicionados 100,0 mL da solução aquosa do corante com concentração de 60,0 mg/L. Foram adicionados 0,05 g do adsorvente (GO, rGO, XGnP ou CA), e os meios foram acidificados com HCl 0,1 M até pH 3,5. Após o tempo de contato sob agitação (25 °C, 400 rpm), as misturas foram filtradas usando filtro de PTFE, poro 0,22  $\mu\text{m}$ . As concentrações, antes e após os experimentos, foram quantificadas por espectrofotometria UV/Vis (Spectroquant® Pharo 300, Merck;  $\lambda$ : 593 nm). Os experimentos foram realizados em duplicata.

Experimentos preliminares foram realizados para identificar se havia alteração no espectro do corante antes e depois de ser utilizado o filtro e também para haver se havia degradação a luz. Os espectros obtidos (*lambda max* de 593 nm) indicaram que não houve alteração nas amostras por degradação, nem variação significativa nas concentrações.

#### 3.2.11 Equilíbrio de Adsorção

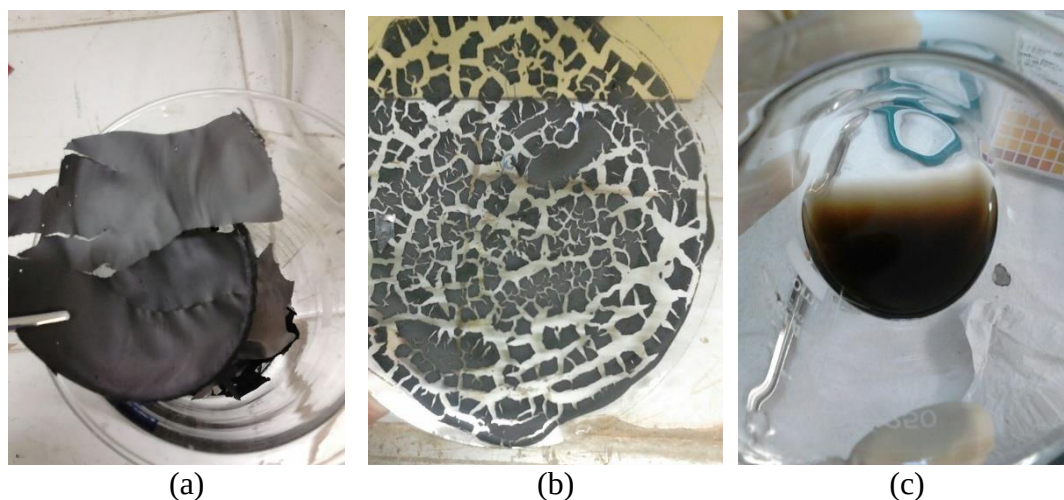
O equilíbrio dos sistemas adsorptivos do corante SFGL pelos adsorventes selecionados seguiu as seguintes condições: em erlenmeyer de 150 mL, foram preparados 100,0 mL de soluções aquosas do corante nas concentrações variando de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 55 e 60,0 mg/L. Foram adicionados 0,05 g do adsorvente (GO, rGO, XGnP ou CA), e os meios foram acidificados com HCl 0,1 M até pH 3,5. Após o tempo de contato de 4 h sob agitação (25 °C; 400 rpm), as misturas foram filtradas usando filtro PTFE, poro 0,22  $\mu\text{m}$ . As concentrações, antes e após os experimentos, foram quantificadas por espectrofotometria UV/Vis (Spectroquant® Pharo 300, Merck;  $\lambda$ : 593 nm). Os experimentos foram realizados em duplicata.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS

O GO sintetizado pelo método de Hummers modificado pode ser obtido em forma de filme ou pó e esta variação depende do processo de secagem. A Fig. 5(a) mostra o GO seco em forma sólida e a Fig. 5(b) mostra a dispersão em água do GO. Inicialmente pesou-se aproximadamente 6,0 g do grafite precursor, em seguida realizou-se a oxidação do material. Após o processo de oxidação e secagem, pesou-se novamente o material, obtendo-se ~ 9,5 g. A diferença de massa do grafite para o GO é por conta da inclusão de uma grande quantidade de grupos funcionais (carboxila, epóxis, hidroxilas) na estrutura do grafite.

Figura 4 – Óxido de grafeno (a) depois de seco em forma de filme (b) GO em forma de pó (c) disperso em água depois de sonificado.

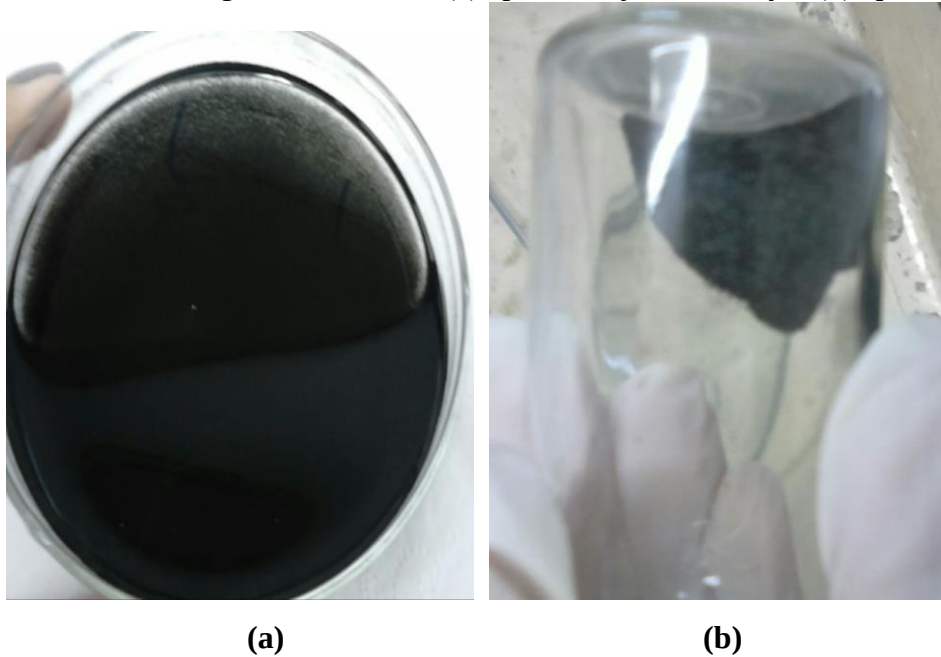


Segundo Minitha *et al.* (2017), os grupos funcionais adicionados à estrutura do grafite fazem com que a distância interplanar seja aumentada, devido à introdução de grupos oxigenados entre as folhas do grafite oxidado. A oxidação facilita a dispersão em solventes polares, sendo factível a separação das folhas.

Para remover a maioria dos grupos oxigenados das folhas fez-se redução do GO usando o método químico com borohidreto de sódio. As propriedades hidrofílicas do GO não permanecem depois da redução. Isto possivelmente é devido ao fato de que no processo de redução são removidos a maioria dos grupos funcionais. A Figura 6 mostra a dispersão do grafeno reduzido.



Figura 5 - Óxido de grafeno reduzido (a) após a reação de redução (b) após secagem.

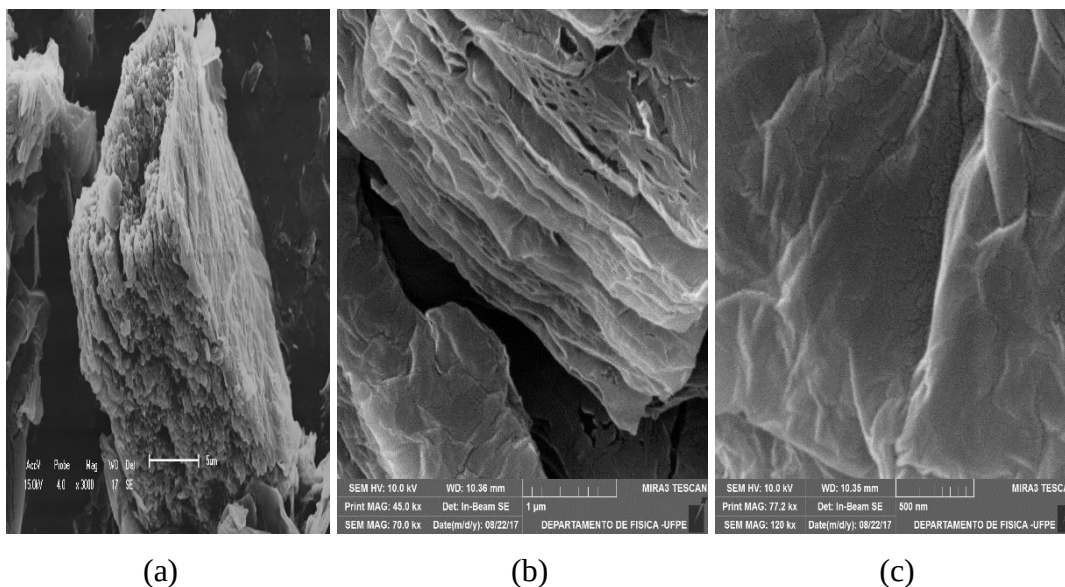


## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas amostras, antes e após a oxidação, com o intuito de visualizar o precursor e comparar a diferença morfológica decorrida do processo de oxidação. Essas imagens são mostradas na Fig. 7.

Figura 6 - imagens de MEV (a) grafite precursor (b) espaçamento entre estas folhas do material depois de oxidado e (c) superfície do GO.



Após a reação de oxidação é possível observar certo grau de esfoliação; o afastamento entre conjuntos de folhas pode ser visto na Fig. 7(b). A presença de rugosidade na superfície e textura irregular pode ser visualizada na Fig. 7(c), confirmando uma característica morfológica típica para esse material (KONICKI *et al.*, 2017).

Após o processo de redução química utilizando borohidreto de sódio constatou-se que houve uma esfoliação do material, de forma que se pode observar que algumas folhas estão dobradas e com rugas nas superfícies, Figuras 8 (a) e (b). Essa morfologia se assemelha à observada para a amostra de XGnP (Figura 9). Isto sugere que conjuntos compostos de poucas camadas de grafeno empilhadas constituem uma fração de grafite considerável de ambos os materiais.

A Figura 10(a) e 10(b) apresentam a morfologia do carvão ativado, onde há poros com diferentes tamanhos e formas e a presença de rugosidades na superfície do material.

Figura 7 - Imagens de MEV para o rGO (a) superfície e (b) folhas.

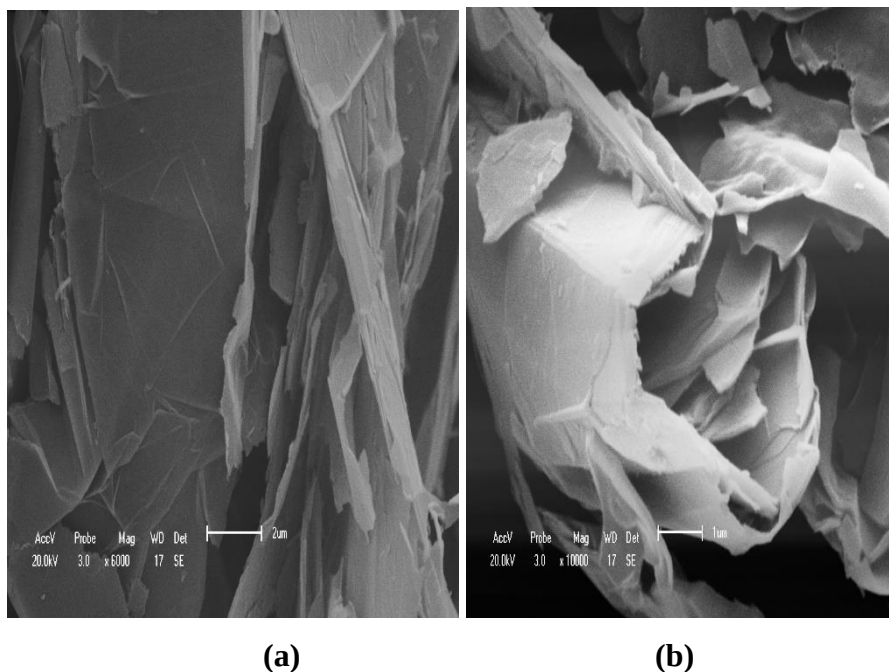


Figura 8 - XGnP (a) empilhamento das folhas e (b) superfície.

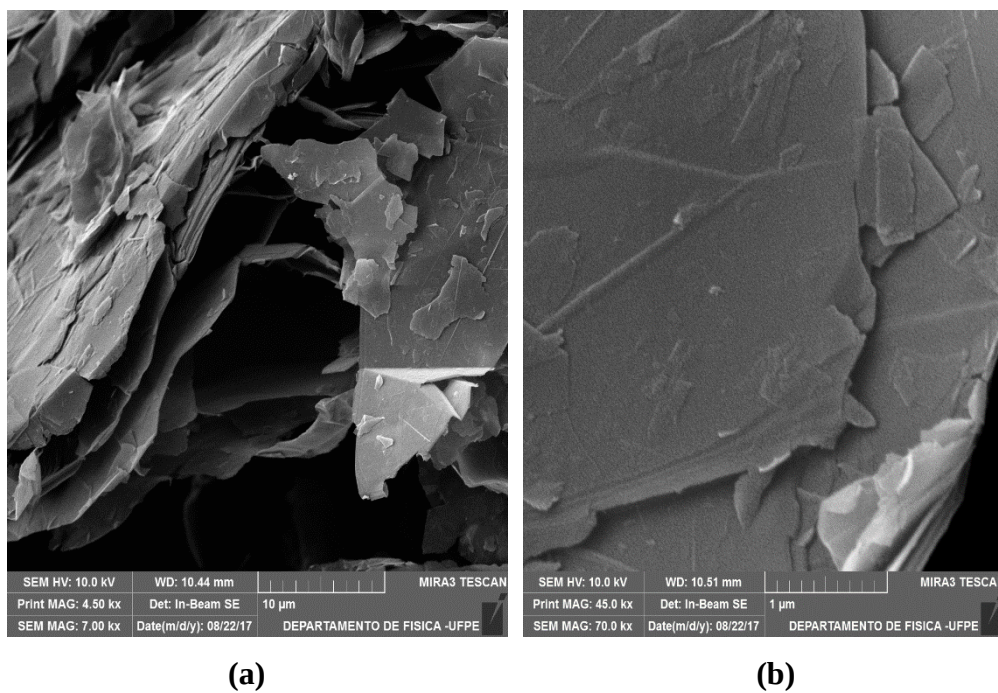
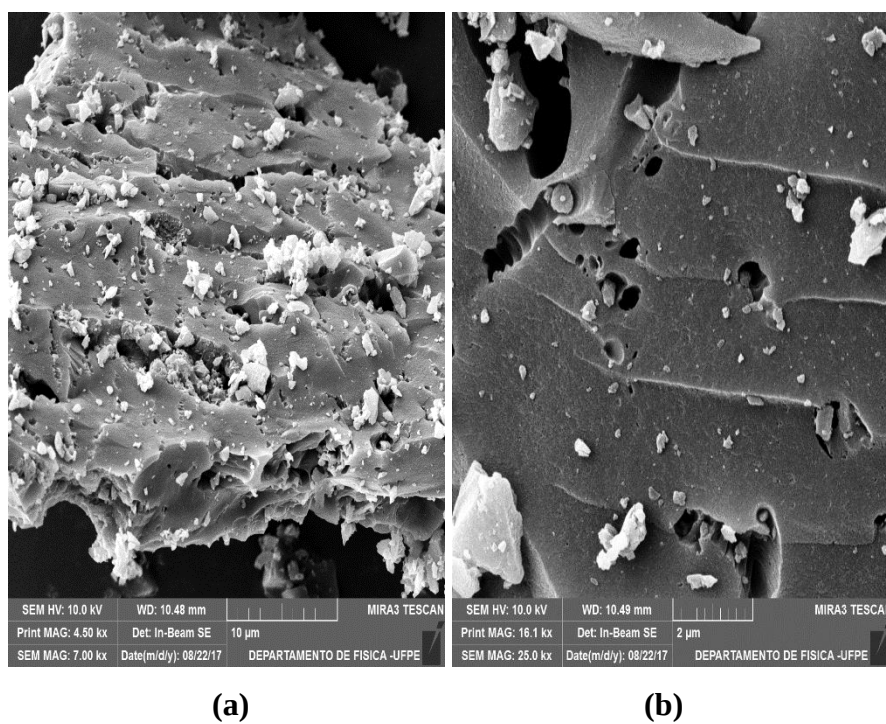


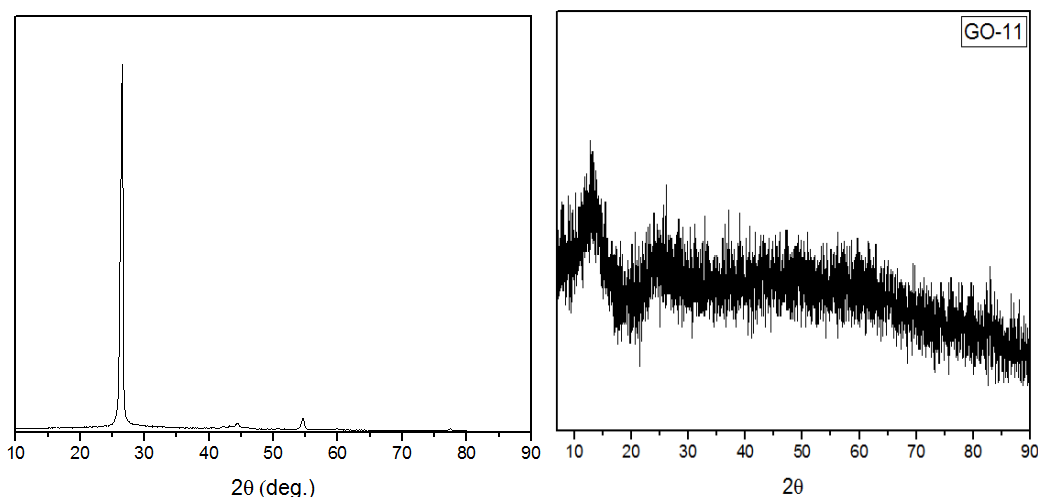
Figura 9 - Carvão ativado (a) superfície e (b) poros.



#### 4.2.2 Difração de Raios-X

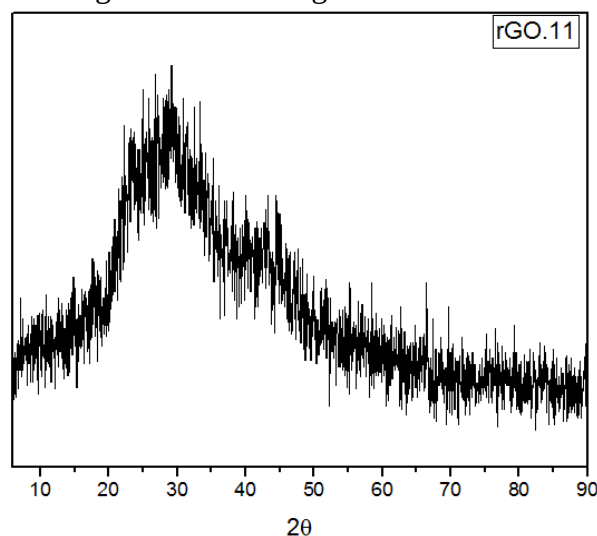
O padrão de difração de raios-X (DRX) do grafite, Figura 11(a), apresentou o esperado pico em  $26,47^\circ$ , de intensidade elevada, que corresponde à distância entre os planos (002),  $d_{002} = 3,35 \text{ \AA}$ . Pode-se também observar dois picos de baixa intensidade em  $44,6^\circ$  e  $54,37^\circ$ . Depois da oxidação, o material apresentou um pico bastante alargado em  $10,9^\circ$  ( $d_{002} = 6,0 \text{ \AA}$ ), como mostra a Figura 11(b). Este fato está relacionado ao aumento na distância interplanar para o espaçamento basal. O aumento da distância interplanar pode ser explicado devido ao aumento no grau de oxidação do grafite, quando da introdução de grupos oxigenados na estrutura (LI *et al.*, 2010; TANG *et al.*, 2012).

Figura 10 - Difratomogramas do (a) grafite precursor e (b) óxido de grafeno.



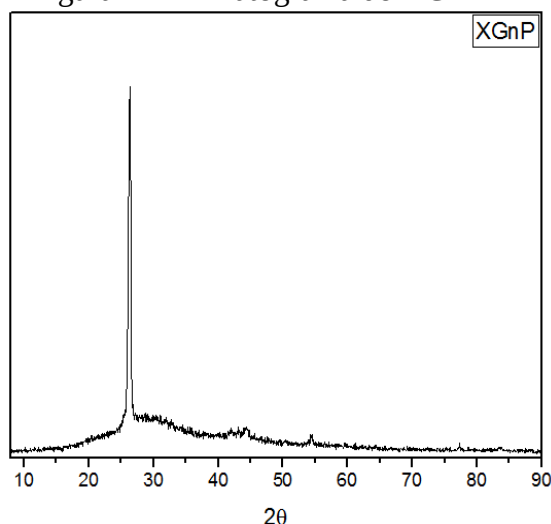
A Figura 12 mostra o difratograma do óxido de grafeno reduzido (rGO). Pode-se perceber que há um grande alargamento do pico referente ao plano (002) em  $29,17^\circ$ , além de uma diminuição na intensidade do pico em  $2\theta$  de  $44,33^\circ$  que pode ser comparado com o plano remanescente (101). Há, portanto, uma indicação que o material volta a ter a estrutura tridimensional do grafite de forma menos organizada, possivelmente devido à redução no número de camadas gráficas. A ausência do pico  $2\theta$  em  $10,9^\circ$  sugere que a grande maioria dos grupos funcionais de oxigênio na região basal não está mais presente.

Figura 11 - Difratoograma do rGO



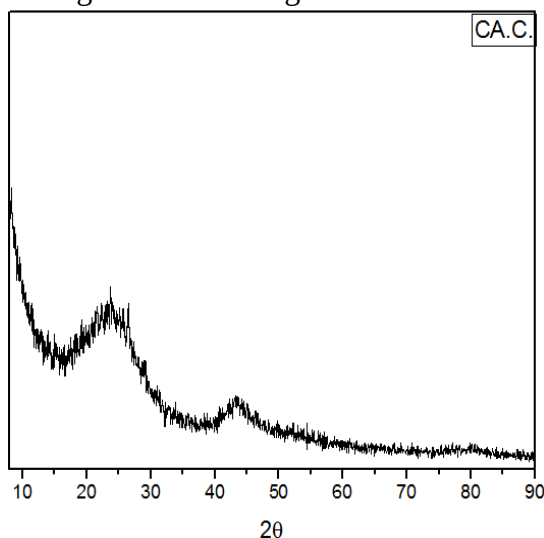
No padrão de DRX do XGnP, Fig. 13, pode se observar os picos em  $2\theta$  iguais a  $26,5^\circ$  e  $54,6^\circ$ , referentes aos planos (002) e (004) do grafeno, além do plano (101) em  $44,5^\circ$  (MU *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2008; HU, 2005). Todos esses picos são característicos do grafite. O plano (002) é bastante estreito e intenso. Essa análise indica, portanto, a presença de domínios cristalinos de tamanho considerável.

Figura 12 - Difratoograma do XGnP



No padrão de DRX do carvão ativado, Figura 14, observam-se picos alargados na região de  $2\theta$  de  $23,6978^\circ$  e  $43,3899^\circ$  característicos de um material com baixa cristalinidade. Isto é condizente com o que se espera do carvão ativado, em que uma fração significativa dos átomos de carbono estão no estado  $sp^3$ , aumentando ligeiramente a distância interplanar e desordenando os domínios gráfiticos de tamanho reduzido (HAN *et al.*, 1998).

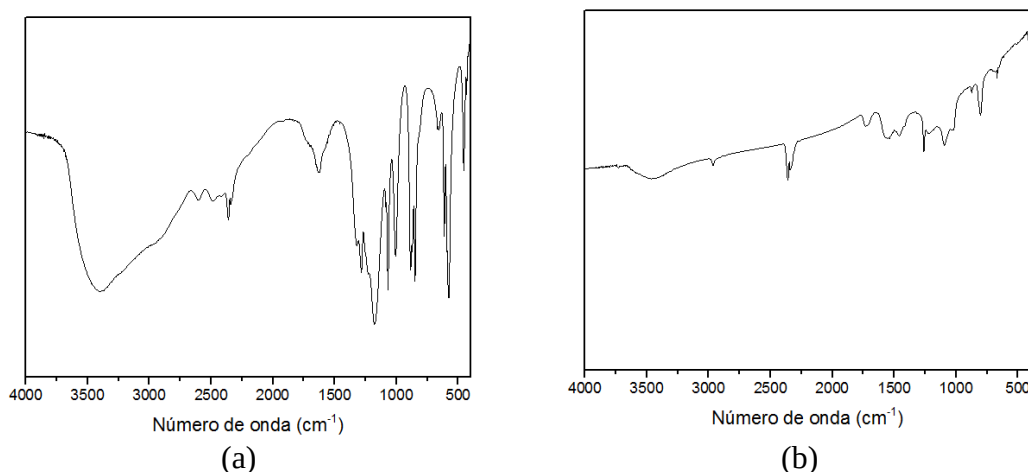
Figura 13- Difratoograma do CA



#### 4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Na Figura 15 são mostrados os espectros de FTIR para o GO e para o rGO.

Figura 14 - Espectros FTIR dos materiais: (a) GO e (b) rGO



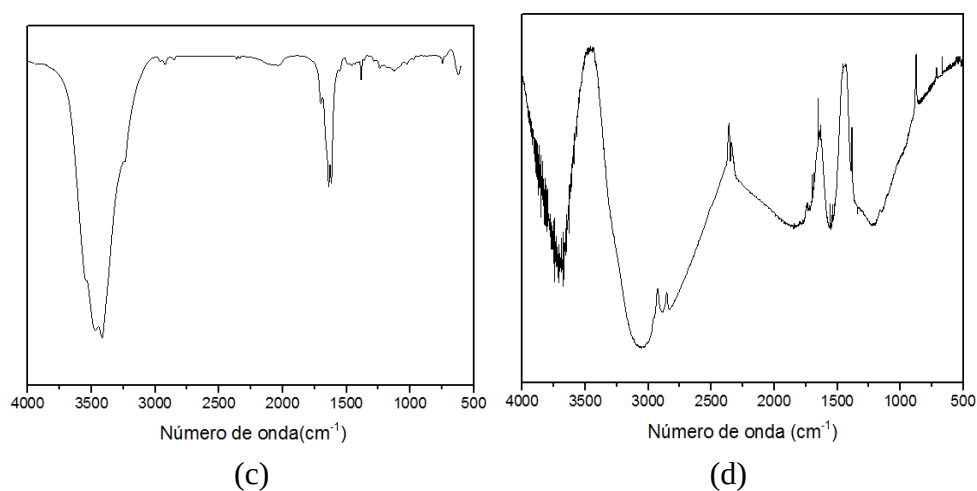
Os espectros no infravermelho do GO e do rGO apresentaram bandas em  $620\text{ cm}^{-1}$  e  $650\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas à deformação O-H. As bandas na região de  $3360\text{ cm}^{-1}$  são característica do estiramento da hidroxila (OH). A presença desse grupo funcional é devido a possíveis pontes de hidrogênio na rede do carbono e de alguns grupos hidroxilas ligadas ao carbono.

A banda em  $1732\text{ cm}^{-1}$  é característica do grupo C=O, presente nas cetonas; a banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  é devido a um estiramento no plano referente à hibridação  $\text{sp}^2$  do carbono; a banda em  $1414\text{ cm}^{-1}$  deve-se ao estiramento característico da hidroxila ligada à rede do carbono (C-OH), e pode ser devido também a presença de cetona ou epóxido; a banda em  $1080\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos ésteres ou álcoois (C-O). Observa-se que a algumas bandas



desaparecem ou diminuem significativamente a banda em  $3360\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento da hidroxila (OH), a banda em  $3000\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à ligação  $\text{sp}^3$  (C-H). Os resultados indicam que o rGO ainda possui a maioria dos grupos oxigenados que são mostrados na amostra de GO e somente com os espectros de infravermelho não se pode afirmar que houve redução por boro hidreto (WOJTONISZAK *et al.*, 2012).

Figura 15 - Espectros de infravermelho do (c) XGnP e (d) CA



Os espectros no infravermelho do XGnP e do CA (Figura 16) apresentaram bandas largas de absorção na região aproximada de  $3447\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas ao estiramento axial de grupos O-H. Segundo GUILARDUCE *et al.*, (2006) esta banda pode ser atribuída à presença de grupos fenólicos. A intensidade das bandas largas de absorção na região entre  $3400\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  nos dois materiais estão relacionadas à presença de água adsorvida

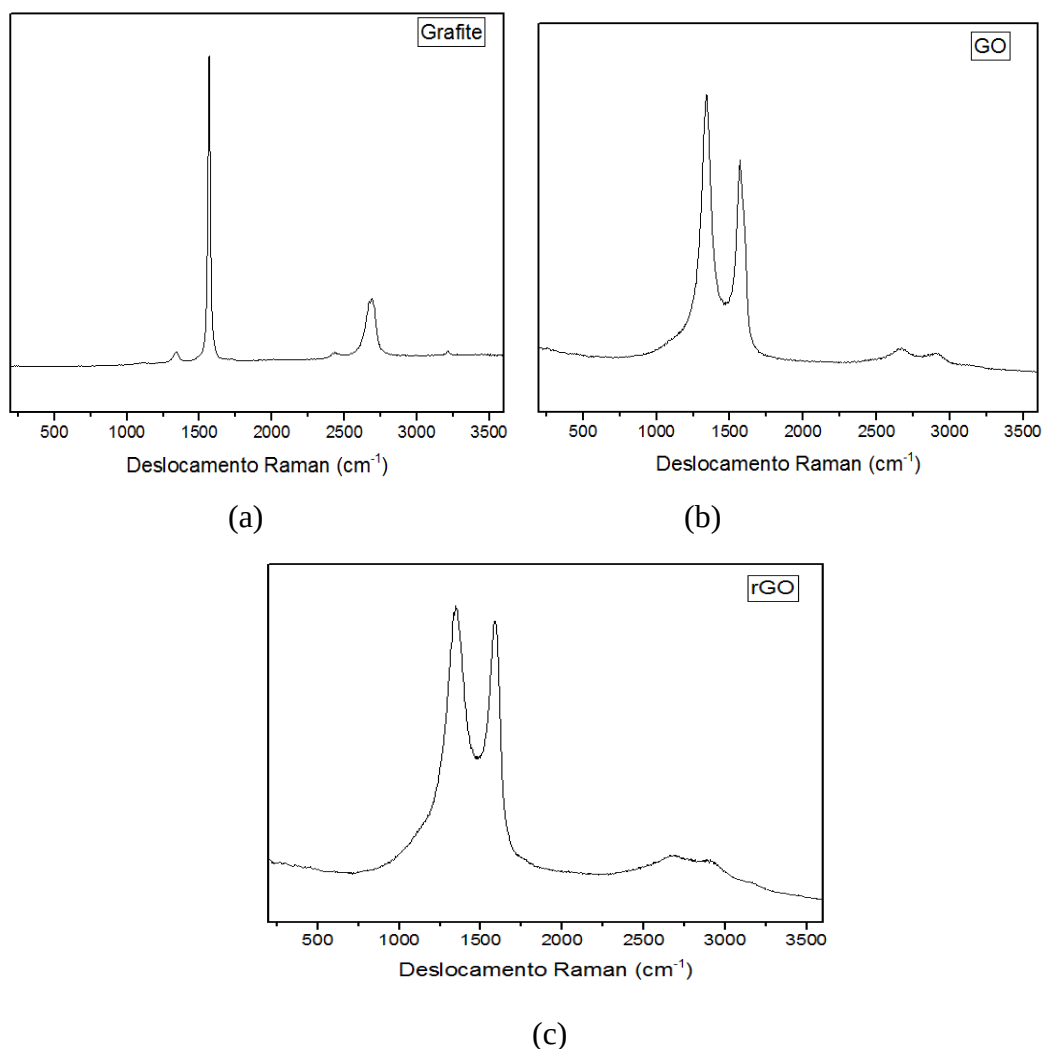
Bandas situadas na região  $1380\text{ cm}^{-1}$  e  $1117\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às vibrações de deformação O-H e de estiramento C-O, presentes em compostos fenólicos (SHEN *et al.*, 2015). Estas bandas estão presentes no XGnP e no CA, Figura 16(a) e Figura 16(b), respectivamente.

No CA foram também observadas bandas de absorção na região aproximada de  $1637\text{ cm}^{-1}$  e  $1618\text{ cm}^{-1}$  as quais, segundo CAMBUIM (2009), estão associadas ao estiramento C=C de olefinas. As bandas em  $620\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à deformação O-H fora do plano (BAI *et al.*, 2015).

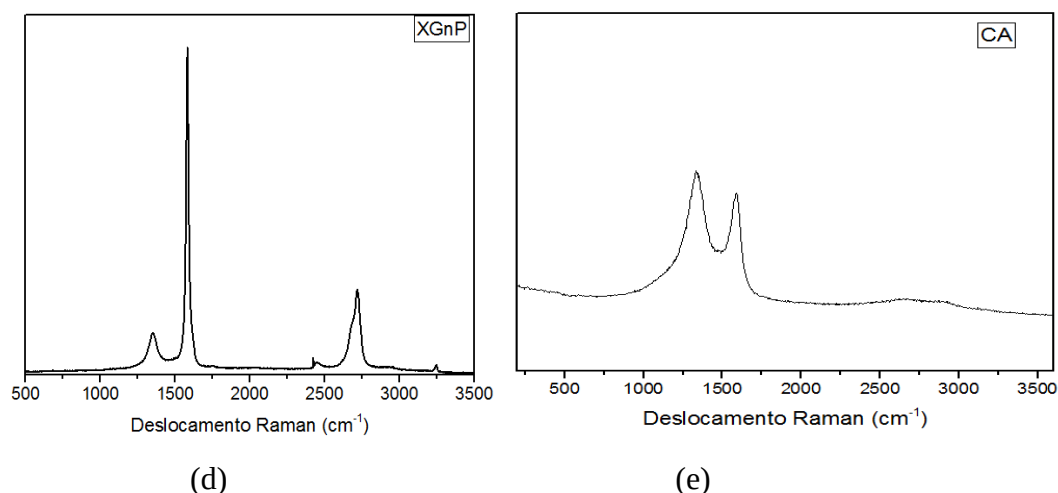
#### 4.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta não destrutiva muito utilizada para caracterizar materiais carbonáceos, particularmente para enfatizar a diferença entre estruturas cristalinas ordenadas e desordenadas de carbono. A banda G pode ser relacionada com as vibrações C-C do grafite, as quais estão presentes nos materiais carbonáceos. Por outro lado, a banda D tem relação com a desordem da estrutura hexagonal do grafite ou banda amorfa.

Figura 16 - Espectros Raman do (a) Grafite, (b) óxido de grafeno, (c) óxido de grafeno reduzido, (d) XGnP e (e) carvão ativado.







Os espectros Raman do grafite (Figura 17(a)) e do XGnP (Figura 17(d)), apresentam três picos característicos. O pico D ( $\sim 1343 \text{ cm}^{-1}$ ), o pico G ( $\sim 1576 \text{ cm}^{-1}$ ) e pico 2D ( $\sim 2702 \text{ cm}^{-1}$ ). Além desses picos observamos com intensidades baixas os picos: 2D' ( $\sim 3240 \text{ cm}^{-1}$ ) e D+D'' ( $\sim 2437 \text{ cm}^{-1}$ ). Os espectros Raman apresentados evidenciam uma diferença na intensidade de pico D e G, para os materiais sintetizados. Esta diferença está relacionada com a desorganização na estrutura do material, aumentando assim a contribuição do pico D. No caso do grafite precursor, o sinal Raman referente à banda D é muito baixo comparado ao da banda G, o que caracteriza um material de elevado grau de cristalinidade.

Por outro lado, a banda D das amostras de GO (Figura 17(b)) e rGO (Figura 17(c)) aparecem com intensidades maiores (relativas à intensidade da banda G), indicando materiais estruturalmente menos organizados. O sinal da banda D referente ao óxido de grafeno e ao óxido de grafeno reduzido que aparece mais intenso indica um material estruturalmente mais desorganizado. Isso se deve ao processo de esfoliação química do grafite que incorpora os grupos oxigenados pela oxidação do grafite, causando o afastamento entre as folhas.

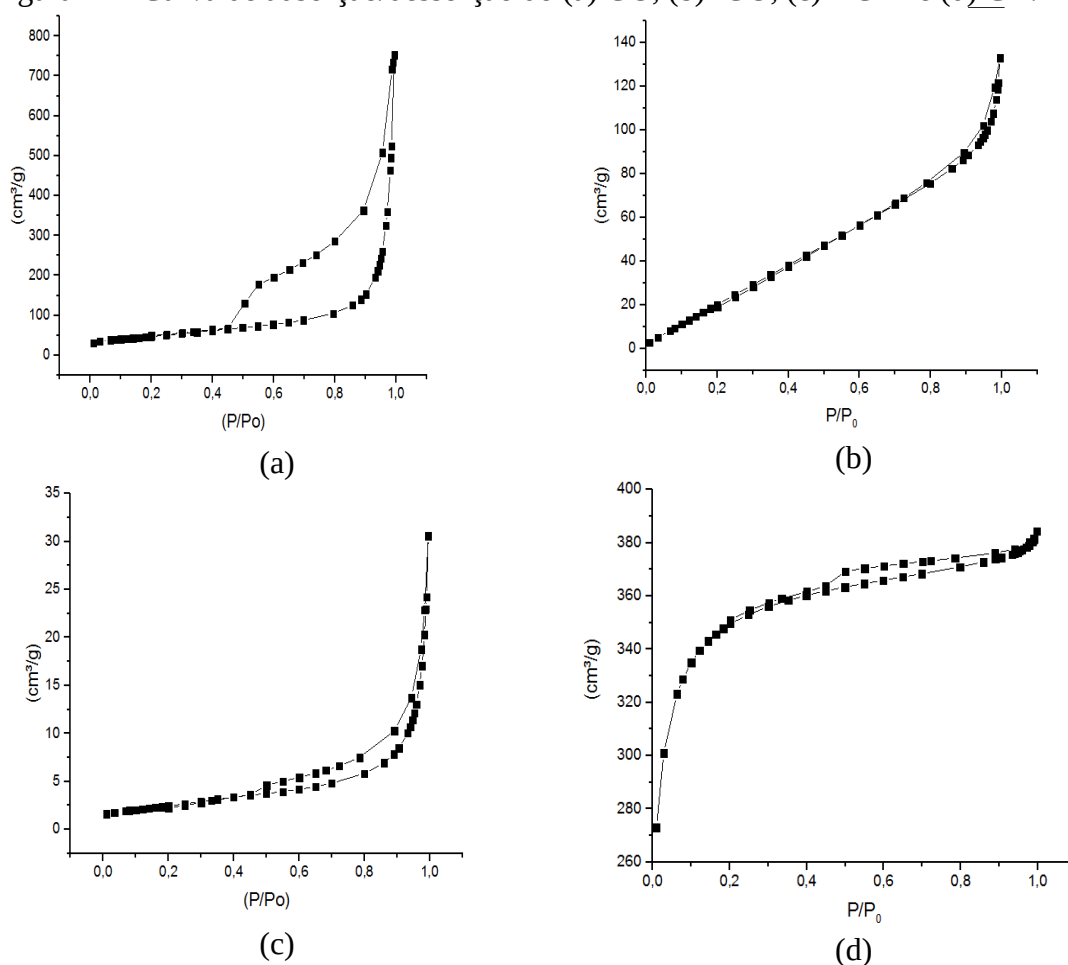
Ainda com base nos resultados do Raman, a razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ),  $I_D/I_G$  foi 0,17 para grafite, 1,18 para GO, 1,05 para rGO, 0,31 para XGnP e 1,12 para CA, indicando que houve um aumento no grau de defeitos para o GO.

#### 4.2.5 Medidas de adsorção com nitrogênio

Foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K para os adsorventes. Os resultados dessas análises resultaram na área superficial específica ( $S_A$ ) de  $166 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para GO,  $290 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para rGO,  $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para XGnP e  $1189 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para CA.

As isotermas de adsorção/dessorção  $N_2$  mostraram que o GO, Figura 18(a), rGO, Figura 18(b), e XGnP, Figura 18(c), exibem o comportamento de um material com estrutura de partículas em placas (poros em formato de fenda), com histerese do tipo H3 de acordo com a classificação IUPAC (WU *et al.*, 2014). Por outro lado, o carvão ativado (Figura 18(d)) apresentou uma histerese do Tipo H4, observada em estruturas com poros de fendas estreitas incluindo poros na região microporosa (LIU *et al.*, 2013). Esses resultados puderam ser confirmados pelo que foi observado inicialmente na microscopia eletrônica de varredura.

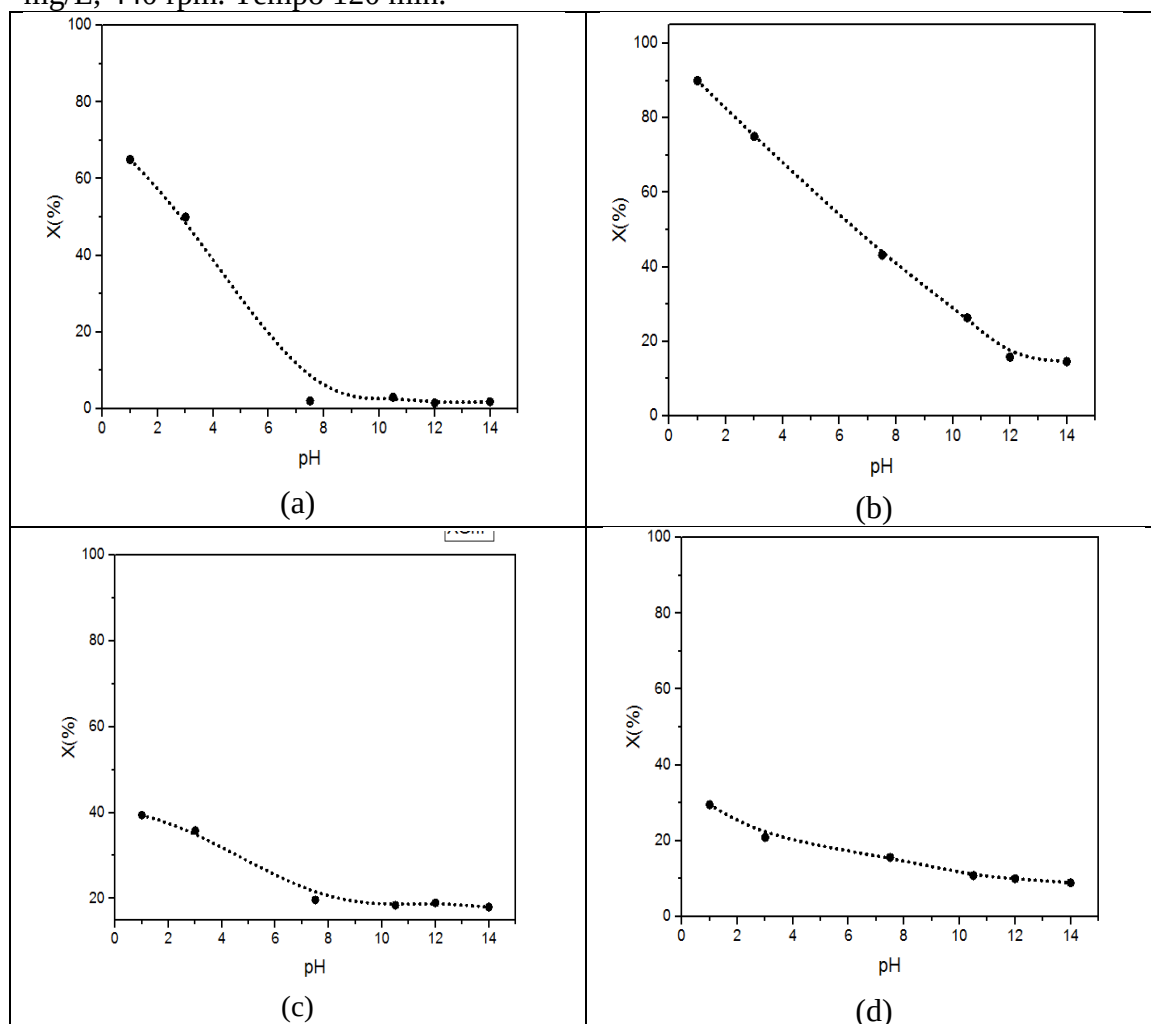
Figura 17 - Curva de adsorção/dessorção do (a) GO, (b) rGO, (c) XGnP e (d) CA.



#### 4.2.6 Influência do pH

A eficiência da remoção do corante SFGL pelos materiais GO, rGO, XGnP e CA foi avaliada por intermédio do efeito do pH. Observou-se que a variação do pH apresentou efeito significativo sobre a remoção do corante (Figura 19). Os resultados, para todos os materiais estudados, indicam uma diminuição da eficiência de remoção com o aumento do pH e para valores mais baixos de pH, verificou-se que a remoção foi maior.

Figura 18 - Efeito do pH sobre a adsorção do corante SFGL pelos materiais (a) GO, (b) rGO, (c) XGnP e (d) CA. Condições experimentais  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $m = 0,05\text{g}$ ;  $C_{\text{corante}} = 50,00\text{ mg/L}$ ; 440 rpm. Tempo 120 min.



Em pH 14 a eficiência foi aproximadamente de 2% para o GO, 14% para o rGO, 18% para o XGnP e 9% para o CA. Por outro lado, em valores de pH mais ácido, a remoção foi mais acentuada, atingindo eficiências máximas de aproximadamente 65% para o GO, 90% para o rGO, 29% para o XGnP e 39% para o CA. Esse comportamento está associado ao caráter aniônico do corante, que interage de forma acentuada com os grupos de carga positiva na superfície dos materiais, através de forças de van der Waals (RAMESHA *et al.*, 2011). Baseado nesses resultados, o pH 3,5 foi selecionado para os ensaios subsequentes de cinética e equilíbrio de adsorção. O uso do pH ácido se justifica devido à tendência de maior remoção dos corantes aniônicos em meio reacional predominantemente ácido, que dispõe de mais cargas positivas (KOSITZI *et al.*, 2004).

Em sistemas que utilizam corantes de caráter catiônico, como os reportados por LI *et al.* (2013), que estudaram o efeito do pH de remoção do corante azul de metileno em carvão ativado, em óxido de grafeno e em nanotubos de carbono, verificaram que a eficiência de remoção do corante aumentou com um pH alcalino. Esses autores também justificam a interação entre o corante e as superfícies devido à maior interação eletrostática entre cargas opostas.

#### 4.2.7 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A determinação do ponto de carga zero foi realizada para os quatro materiais estudados, a partir do qual o valor pôde ser estimado conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Efeito do pH no Ponto de Carga Zero.

| Materiais | pH   | PCZ |
|-----------|------|-----|
| GO        | ~3,5 | 6,3 |
| rGO       | ~3,5 | 4,5 |
| XGnp      | ~3,5 | 3,8 |
| CA        | ~3,5 | 7,5 |

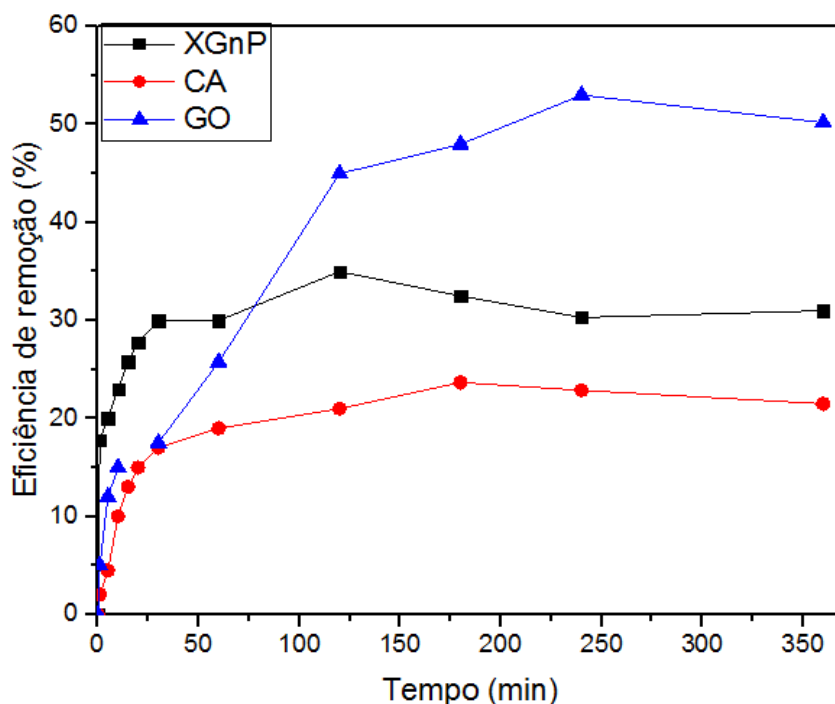
De acordo com a tabela 2, os valores de PCZ revelam que o GO, rGO e XGnP possuem superfícies carregadas negativamente e o CA foi o único que apresentou superfície carregada positivamente. De acordo com a teoria, a superfície do material carbonáceo é positivamente carregada quando o pH da solução é menor que o PCZ e negativamente carregada quando o pH da solução é mais alto que o PCZ. Por este motivo, os resultados obtidos nos estudos iniciais do pH, mostraram uma melhor eficiência de remoção quando em soluções mais ácidas. Com base nesses resultados, pode-se afirmar que o melhor pH de uma melhor adsorção mais eficiente ocorrerá em pH mais baixo que o PCZ, para sistemas de corantes aniônicos e adsorventes.

#### 4.2.8 Cinética

Estudos cinéticos de adsorção foram analisados para os materiais GO, XGnP e CA como adsorventes do corante SFGL. Os sistemas foram avaliados sob as mesmas condições operacionais indicadas na Figura 21. Verificou-se que o tempo de contato tem forte influência na adsorção de cada material. A eficiência máxima de remoção para os materiais foi observada em um tempo de contato de 120 min para o XGnP, de 180 min para o CA e de 240 min para o GO. A evolução da eficiência máxima de remoção nessas condições foi de aproximadamente 20% para o CA, de 54% para o GO e 35% para o XGnP.

Observa-se, também, que nos tempos iniciais de contato a remoção ocorre de forma muito rápida para os materiais estudados. É possível concluir que em um tempo de 240 min de contato adsorvato/adsorvente os sistemas atingem o equilíbrio.

Figura 19 - Comportamento experimental da cinética de adsorção do corante SFGL pelos materiais GO, XGnP e CA.  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $m = 0,05\text{ g}$ ;  $C_{\text{corante}} = 60,00\text{ mg/L}$ ; 440 rpm.



Baseado nos experimentos da cinética adotou-se o tempo de equilíbrio de 240 min para todos os materiais estudados.

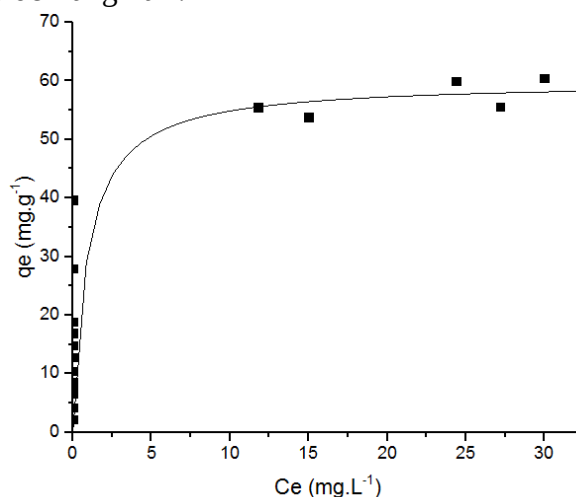
#### 4.2.9 Equilíbrio de adsorção

O estudo do equilíbrio foi realizado para a adsorção do corante nos quatro materiais carbonáceos. Para escolher o modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais

obtidos, inicialmente foram traçados os perfis para a verificação da tendência do comportamento das curvas de equilíbrio e, em seguida, o ajuste dos modelos adequados. As Figuras 22 a 25 mostram os dados experimentais calculados por modelos diferentes para todos os materiais. As isotermas apresentadas indicam uma alta afinidade entre a superfície do adsorvente e as moléculas do corante. Os adsorventes removem efetivamente o corante a baixas concentrações iniciais, com eficiência progressivamente decrescente para concentrações mais elevadas.

Pela curva da isoterma do GO (Figura 22), do tipo I pela classificação da IUPAC, observa-se que pode ter ocorrido adsorção apenas na monocamada. Este tipo de isoterma é comum em materiais microporosos (JIANG *et al.*, 2016; PENG *et al.*, 2016), sendo ajustado pelo modelo de Langmuir, assumindo os seguintes parâmetros:  $q_m$  de  $59,89 \pm 1,46$ ,  $K_L$  de  $1,0 \pm 0,52$  e  $R^2$  de 0,997. Devido à morfologia mais uniforme apresentada pelo MEV do GO, é possível que a energia de adsorção entre os sítios ativos presentes no material e as moléculas do corante ocorra de forma equivalente., logo, os dados experimentais terem melhor se ajustados ao modelo de Lagmuir, o qual preconiza monocamada e energia de adsorção equivalente em todos os sítios ativos.

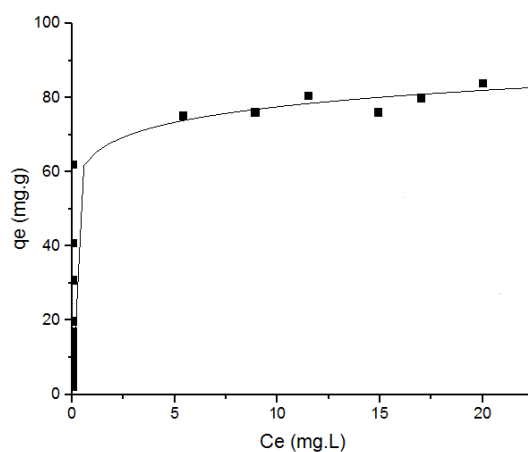
Figura 20 - Modelagem do equilíbrio de adsorção SFGL/GO: ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir.



De acordo com o que é visto na literatura o resultado é do rGO (Figura 22) tem uma maior afinidade para adsorver o corante aniônico atingindo uma maior adsorção frente aos demais adsorventes. Esse fenômeno pode ser explicado pelas interações eletrostáticas entre a superfície do rGO que está carregada positivamente com os grupos orgânicos presentes do corante aniônico que estão carregados negativamente. A isoterma teve um

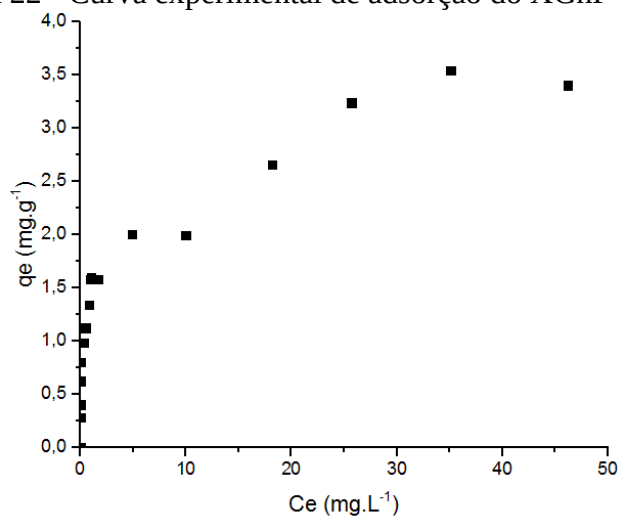
comportamento classificado como do tipo II, que são isotermas comuns em materiais mesoporosos e não-porosos, pela classificação da IUPAC (RAMESHA *et al.*, 2011). Dessa forma, o ajuste dos dados experimentais foi melhor representado pela equação de Freundlich, que apresentou valores de  $K_F$  de  $64,49 \pm 4,8$ ,  $n$  de  $12,49 \pm 1,5$  e  $R^2$  de 0,997. Devido à estrutura não uniforme do rGO, como apresentada no MEV, a energia de adsorção deste material possivelmente não é homogênea em toda sua superfície. A isoterma assume um perfil de Freundlich, o qual reporta a heterogeneidade da superfície e, portanto, energias de adsorção variadas.

Figura 21 - Modelagem do equilíbrio de adsorção SFGL/rGO: ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich.



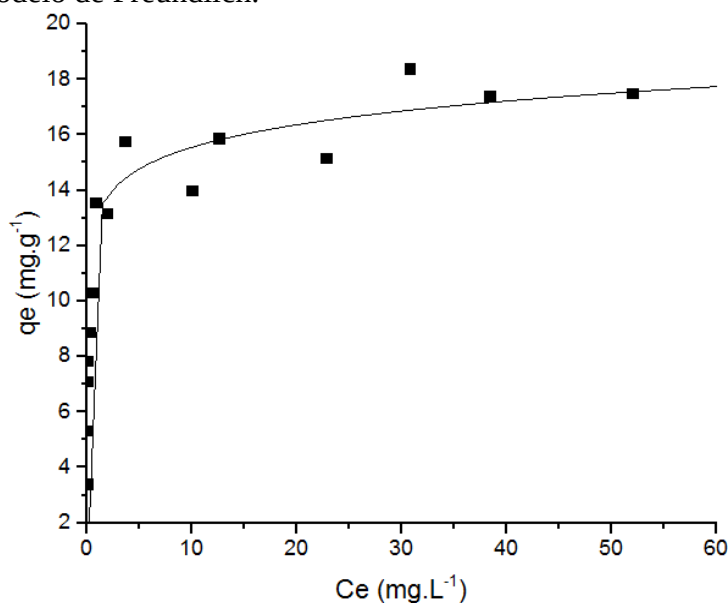
Para o XGnP, mostra-se na Figura 24 apenas a curva experimental de adsorção, pois nenhum dos modelos testados mostrou-se satisfatório.

Figura 22 - Curva experimental de adsorção do XGnP



O carvão ativado (Figura 25) apresentou isoterma classificada como do tipo I, que são isotermas comuns em materiais microporoso. o ajuste dos dados experimentais foi melhor representado pela equação de Freundlich, que apresentou valores de  $K_F$  de  $13,12 \pm 0,62$ ,  $n$  de  $13,60 \pm 2,97$  e  $R^2$  de 0,997. Possivelmente a pequena quantidade adsorvida pelo carvão ativado, comparando com os outros materiais, se deve ao fato do CA apresentar regiões microporosas que, frente ao tamanho da molécula do corante (relativamente grande), dificultaram o acesso destas aos sítios de adsorção. Além disto, é possível também que seus grupos superficiais não tenham afinidade com o corante estudado. Apesar de apresentar uma grande área superficial ( $1118 \text{ m}^2/\text{g}$ ), a presença dos microporos de diâmetro médio de  $31,79 \text{ \AA}$  não favoreceu a acomodação da molécula nestas superfícies.

Figura 23 - Modelagem do equilíbrio de adsorção corante-CA: ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich.

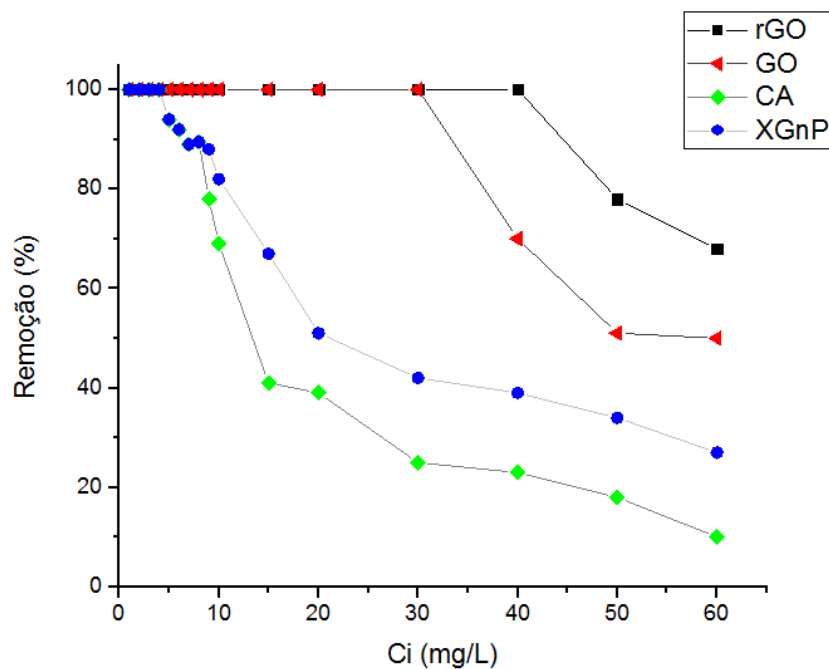


Com base nos dados apresentados na Figura 26, pode-se observar que o rGO é o melhor adsorvente para o corante SFGL, apresentando uma boa eficiência de remoção. Esse comportamento já é esperado para o rGO devido aos grupos presentes na superfície do material, que têm maior afinidade com a molécula do corante (Shen *et al.*, 2015). Apesar de o carvão ativado ter apresentado maior área superficial entre os adsorventes



estudados, ele é o que menos adsorve. Isto pode estar relacionado ao fato do material (em particular seus grupos de superfície) não ter afinidade com o corante em estudo.

Figura 24 - Comparação da eficiência de remoção do corante com os materiais (GO, rGO, XGnP e CA).



## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou que o óxido de grafite (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) são excelentes materiais para serem utilizados como adsorvente. As imagens de MEV, os espectros de FTIR e os difratogramas de raios-X do GO e rGO confirmaram a obtenção dos materiais com as significantes mudanças sofridas em suas estruturas.

Foi confirmado que em valores de pH mais baixos (meio ácido) a remoção do corante Indosol Azul aumenta significativamente. Os resultados mostraram que o pH do meio que mais favoreceu a remoção do corante pelos materiais (GO, rGO, XGnP e CA) foi em meio ácido (aproximadamente pH 3,5) podendo indicar que interações entre o corante e as superfícies dos materiais foram favorecidas pela afinidade entre as estruturas aniônicas do corante e a superfície carregada positivamente dos materiais.

Os dados obtidos dos estudos de equilíbrio de adsorção do corante Indosol Azul SFGL pelos materiais (GO, rGO, XGnP e CA) apontaram para isothermas características do modelo de Langmuir e Freundlich.

## **6 PERSPECTIVA**

Sugestões para estudos futuros incluem:

- Avaliar a reutilização dos materiais sintetizados;
- Aplicar os materiais (GO e rGO) em efluente real;
- Estudar o comportamento do material com outros corantes;
- Quantificar os grupos de superfície;
- Estudar o comportamento da adsorção variando a temperatura;

## REFERÊNCIAS

- ABBASSI, R.; YADAV, A. K.; KUMAR, N.; HUANG, S.; JAFFE, P. R. Modeling and optimization of dye removal using “green” clay supported iron nano-particles. *Ecol. Eng.* 61, pp.366–370, 2013.
- ACIK, M.; CHABAL, Y.J. A review on reducing graphene oxide for band gap engineering, *J. Mater. Sci. Res.* 2, pp.101-112, 2013.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. Físico-química. v. 3, 7 ed. LTC, Rio de janeiro, 2009.
- BAI, L.; LI, Z.; ZHANG, Y.; WANG, T; LU, R.; ZHOU, W.; GAO, H.; ZHANG, D. Synthesis of water-dispersible graphene-modified magnetic polypyrrole nanocomposite and its ability to efficiently adsorb methylene blue from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 279, pp.757–766, 2015.
- BAGRI, A. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chemistry*, v. 2, n. 7, p. 581–587, 2010.
- BANERJEE, D.; SARKAR, U.; ROY, D.; Multicomponent adsorption of chlorhexidine gluconate in presence of a cationic surfactant: Role of electrostatic interactions and surface complexation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 241-251, 2013.
- BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P.; The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms., *J. Am. Chem. Soc.* 73, pp.373-380, 1951.
- BERGER C.; SONG Z. M.; LI X.B.; WU X. S.; BROWN N.; NAUD C. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*; 312:1191–8, 2006.
- BIANCO A, CHENG HM, ENOKI T, GOGOTSI Y, HURT RH, KORATKAR N. All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* 65, pp.60–3, 2013.
- CAMBUIM, K. B. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  e fisicamente com vapor d’água: produção, caracterização e aplicações. 2009. *Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.*
- CALAS-BLANCHARD, C.; NOGUER, T.; COMTAT, M.; MAURAN, S.; MARTY, J.L. Potentialities of expanded natural graphite as a new transducer for NAD dependent dehydrogenase amperometric biosensors, *Anal. Chim. Acta* 484, pp.25–31 2003.
- CARDOSO, N. F.; PINTO, R. B.; LIMA, E. C.; CALVETE, T.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; CUNHA, M. L.; FERNANDES, T. H. M.; PINTO, I. S. Removal of

remazolblack B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Journal Science Desalination* 269, p. 92-103, 2011.

CARVALHO, M. N. et al. Evaluation of BTEX and phenol removal from aqueous solution by multi-solute adsorption onto smectite organoclay. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment systems, v. 239–240, n. 0, p. 95–101, 15 nov. 2012.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society reviews*, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014.

CONDON, J. B. Surface Area and Porosity Determination by Physisorption. *Measurements and Theory*, 1<sup>st</sup> Ed. Elsevier, 2006.

DUTTA, D.; THIYAGARAJAN, S.; BAHADUR, D.; SnO<sub>2</sub> Quantum dots decorated reduced graphene oxide nanocomposites for efficient water remediation, *Chem. Eng. J.* 297, pp.55-65, 2016.

FERNÁNDEZ-MERINO, M.J.; GUARDIA, L.; PAREDES, J.I.; VILLAR-RODIL, S.; SOLÍS-FERNÁNDEZ, P.; MARTÍNEZ-ALONSO, A. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions, *J. Phys. Chem. C*, 114 (14), pp. 6426–6432, 2012.

FU, Y.; ROMAYA, V.; LIUA, Y.; IBARLUCEAA, B.; BARABANA, L.; KHAVRUS, V.; OSWALD, S.; BACHMATIUK, A.; IBRAHIM, I.; RÜMMELI, M.; GEMMING, T.; BEZUGLYA, V.; CUNIBERTI, G. Chemiresistive biosensors based on carbon nanotubes for label-free detection of DNA sequences derived from avian influenza virus H5N1. *Sensors and Actuators B* 249, pp. 691–699, 2017.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W.; Adsorption, Surface area and Porosity, Academic Press, 2<sup>a</sup> Ed., London, 1982.

GUILARDUCI, V. V. S. Estudo da adsorção de fenol em carvão ativado. 2005. *Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei*.

GUPTA, A.; SAKTHIVEL, T.; SEAL, S. Recent development in 2D materials beyond graphene. *Progress in Materials Science*, v. 73, p. 44–126, 2015.

HAN J.H.; CHO, K.W.; LEE, K.-H.; KIM, H. Porous graphite matrix for chemical heat pumps. *Carbon* 36, 12, pp.1801–1810, 1998.

HE, F.; FAN, J.; MA, D.; ZHANG, L.; LEUNG, C. ; CHAN, H.L. The attachment of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding, *Carbon* 48, pp.3139–3144, 2010.

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

HU, S.H., X-ray diffraction of multi-layer graphenes: Instant measurement and determination of the number of layers., *Carbon* 78, pp. 617-621, 2014.

INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. Handbook, Columbus. V. 54, p. 2201, 1982.

INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. Handbook, Columbus. V. 54, p. 2201, 1985.

JIAO, X.; ZHANG, L.; QIU, Y.; GUAN, J. Comparison of the adsorption of cationic blue onto graphene oxides prepared from natural graphites with different graphitization degrees, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2017.

JIANG, L.-H.; LIU, Y.-G.; ZENG, G.-M.; XIAO, F.-Y.; HU, X.-J.; HU, X.; WANG, H.; LI, T.-T.; ZHOU, L.; TAN, X.-F. Removal of 17 $\beta$ -estradiol by few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions: External influence and adsorption mechanism, *Chemical Engineering Journal* 284, p.93–102, 2016.

KIM, H. W.; KWONA, Y. J.; MIRZAEI, A.; KANGA, S. Y.; CHOI, M. S.; BANGA, J. H.; KIM, S. S. Synthesis of zinc oxide semiconductors-graphene nanocomposites by microwave irradiation for application to gas sensors, *Sensors and Actuators B* 249, pp.590–601, 2017.

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

KONICKI, W.; MAŁGORZATAMOSZYŃSKI, A.; MIJOWSKA, D.; MIJOWSKA, E. Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies *Journal of Colloid and Interface Science* 496, pp.188–200, 2017.

KOSITZI, M., ANTONIADIS, A., POULIOS, I., KIRIDIS, I. MALATO, S. Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents, *Solar Energy* 77, 591–600, 2004.

KWON, J.; LEE, B. Bisphenol A adsorption using reduced graphene oxide prepared by physical and chemical reduction methods. *Chemical Engineering Research and Design*, v.104, p.519–529, 2015.

LEODOPOULOS, C.; DOULIA, D.; GIMOHOPOULOS, K. Adsorption of cationic dyes onto bentonite. *Sep. Purif. Rev.* 44, pp.74–107, 2014.

LI, W.; HAN, C.; LIU, W.; ZHANG, M.H.; TAO, K.Y. Expanded graphite applied in the catalytic process as a catalyst support. *Catal. Today* 125, pp.278–281, 2007.

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

LIU, Y.; CHEN, J.; LI, W.; SHEN, D.; ZHAO, Y.; PAL, M.; YU, H.; TU, B.; ZHAO, D. Carbon functionalized mesoporous silica-based gas sensors for indoor volatile organic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science* 477, pp.54–63, 2016.

LU, Y.; YANG, X. Molecular simulation of graphene growth by chemical deposition on nickel using polycyclic aromatic hydrocarbons. *Carbon*, v. 81, p. 564-573, JAN 2015.

LUCKING, A.D.; PAN, L.; NARAYANAN, D.L.; CLIFFORD, C.E.B. Effect of expanded graphite lattice in exfoliated graphite nanofibers on hydrogen storage, *J. Phys. Chem. B* 109, pp.710–12, 2005.

MARRAKCHI, F.; AUTA, M.; KHANDAY, W.A.; HAMEED, B.H. High-surface-area and nitrogen-rich mesoporous carbon material from fishery waste for effective adsorption of methylene blue. *Powder Technology* 321, pp. 428-434, 2017.

MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite, *Quim. Nova*, Vol. 37, Nº 10, 1639-1645, 2014.

MEMON, A. A.; ARBABA, A. A.; SAHITOA, I. A., MENGALA, N SUNC, .; K. C.; QADIRA, M. B.; CHOIA, Y. S.; JEONG, S. H. Facile fabrication of activated charcoal decorated functionalized multi-walled carbon nanotube electro-catalyst for high performance quasi-solid state dye-sensitized solar cells *Electrochimica Acta* 234, pp. 53–62, 2017.

MINITHA, C.R.; LALITHA, M.; JEYACHANDRAN, Y.L.; SENTHILKUMAR, L.; RAJENDRA, K.R.T. Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and  $\pi$ - $\pi$  interactions, *Materials Chemistry and Physics* 194, pp. 243-252, 2017.

MONDAL, K.; AZAHAR, MD. A.; SINGHB, C.; SUMANA, G.; MALHOTRA, BANSI D.; SHARMA, A. Highly sensitive porous carbon and metal/carbon conducting nanofiber based enzymatic biosensors for triglyceride detection *Sensors and Actuators B* 246, pp. 202–214, 2017.

MONDAL, O.; MITRA, S.; PAL, M.; DATTA, A.; DHARA, S.; CHAKRAVORTY, D. Reduced graphene oxide synthesis by high energy ball milling, *Materials Chemistry and Physics* 161, pp. 123-129, 2015.

MORADI O.; ROBATI, D.; MIRZA, B.; RAJABI, M.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. Characteristics and electrical conductivity of graphene and graphene oxide for adsorption of cationic dye from liquids: kinetic and thermos. *Journal of industrial and engeneering chemistry*, 2015.

MORIMOTO, N.; KUBO, T.; NISHINA, Y. Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications, *Nature*, Scientific Reports, 2016.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S.C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*, 1ªEd., Imprensa Universitária, Copyright © 2014.

NETPRADIT, S.; THIRAVETTYAN, S.; TOWPRAYOON, P. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: Effect of temperature, pH, and electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science* 270, pp. 255-261, 2004.

ONG, L. K.; SOETAREDJO, F. E.; KURNIAWAN, A.; AYUCITRA, A.; LIU, J. C.; ISMADJI, S. Investigation on the montmorillonite adsorption of biocidal compounds incorporating thermodynamical-based multicomponent adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal* 241, p. 9-18, 2014;

PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50, p. 3210–3228, 2012.

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

QI, Y.; YANG, M.; XU, W.; HE, S.; MEN, Y. Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 486, p. 84–96, 2017.

QIU J.Y.K. Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues. *Chemical Engineering Journal* 167, pp.148–154, 2011.

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

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. *University of Illinois*: Chicago, 2004.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Advances in colloid and interface Scienc*, v. 76-77, p. 271-294, 1998.

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

SHEN, Y.; CHEN, B. Sulfonated Graphene Nanosheets as a Superb Adsorbent for Various Environmental Pollutants in Water, *Environmental Science & Technology* 49, pp.7364–7372, 2015.

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



STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 31, 1481–1487, 1898.

TRYBA, B.; PRZEPIORSKI, J.; MORAWSKI, A.W. Influence of chemically prepared H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–graphite intercalation compound (GIC) precursor on parameters of exfoliated graphite (EG) for oil sorption from water, *Carbon* 41, pp.2012–2015, 2003.

TAUT, M. K, RICHTER, M. Electronic structure of stacking faults in rhombohedral graphite. *Physical Review B*, v. 90, n. 8, AUG 27 2014.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 209, pp.172–184, 2014.

YANG, R. T. Gas separation by adsorption processes, Butter Worths. 1<sup>a</sup> Ed., New York, 1987.

YANG, Z.-Z.; ZHENG, Q.-B.; QIU, H.-X.; LI, J.; YANG, J.-H. A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with CaCl<sub>2</sub> as a catalyst, *New Carbon Materials* 30, p.41–47, 2015.

YASSIN, M. A; IBRAHIM, M. A. M; FAHAD, S. AL-MUBADDEL; NASSER, A. M. Effective and high performance graphene electrode for acidic electrolyte supercapacitors prepared from commercial sugar by one-pot procedure. *Materials Letters* 201, pp.22–26, 2017.

YU Q, JAUREGUI LA, WU W, COLBY R, TIAN J. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nat Mater* 10, pp.443–9 2011.

ZHAO M; LIU, P., Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by modified expanded graphite powder, *Desalination* 249, pp. 331–336, 2009.

ZHANG, Y.; ZHANG, L.; ZHOU, C. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of Chemical Research*, v. 46, n. 10, p. 2329-2339, OCT 15 2013.

ZELAYA, N.C. Sob os olhos da clarividente, 2<sup>o</sup> ed., Brasília, 1978, v. 1, pp. 1-164.

WANG, Y.; GAO, S.; ZANG, X.; LI, J.; MA, J. *Anal. Chim. Acta* 716, pp.112– 118, 2012.

WANG, S. B.; SUN, H.; ANG, H. M.; TADÉ M.O. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. *Chemical Engineering Journal* 226, p.336-347, 2013.

WANG, W.; LIU, P.; ZHANG, M.; HU, J.; XING, F. The Pore Structure of Phosphoaluminate Cement, *Journal of Composite Material*, vol. 2 No. 3, 2012.

WU, Z.; ZHONG, H.; YUAN, X.; WANG, H.; WANG, L.; CHEN, X.; ZENG, G.; WU, Y. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. *Water Research* 67, pp 330-344, 2014.