

I-081 - AVALIAÇÃO DO GRAFENO XGNP® PARA A REMOÇÃO DE CORANTE ANIÔNICO

Eveline Haiana Costa de Oliveira ⁽¹⁾

Engenheira Química e mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutoranda em Engenharia Química na Universidade Federal de Pernambuco.

Ana Maria Salgueiro Baptistella

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba. Mestranda em Engenharia Química na UFPE.

Marcos Gomes Ghislandi

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina, mestre pelo Joint European Masters in Materials Science (EMMS) - Technical University Hamburg-Harburg (TUHH) e Universidade de Aveiro e doutor em Materials and Interface Science - Eindhoven University of Technology. Professor adjunto na Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

Marilda Nascimento Carvalho

Engenheira Química pela Universidade Católica de Pernambuco, mestre e doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Possui pós-doutoramento em engenharia química da UFPE. Professora da Faculdade Estácio do Recife.

Mauricio Alves da Motta Sobrinho

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco, mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande e doutor em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine. Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Endereço⁽¹⁾: Rua Dr Napoleão Laureano, 231, Madalena – Recife-PE. CEP 50720-020 - e-mail: oleveline@hotmail.com

RESUMO

Em todo o mundo as indústrias têxteis são potenciais contaminantes de corpos hídricos, sendo a causa principal os corantes utilizados durante o processo de tingimento. Esses corantes são, em sua maioria, constituídos de estruturas químicas complexas, o que dificulta a identificação dos compostos contaminantes e sua adequada remoção. O tratamento dos efluentes contendo corantes oriundos da indústria têxtil tem sido um grande desafio. Daí a necessidade da busca por novas alternativas tecnológicas, destacando-se as técnicas de adsorção. Sabe-se que a nanotecnologia, cujo objeto de estudo envolve a criação e construção de estruturas e de novos materiais a partir dos átomos, vem revolucionando o mundo científico e tecnológico nos últimos anos. Dentre esses materiais, destacam-se os materiais de carbono, incluindo o grafeno. Apesar dos estudos de adsorção em grafeno ainda se encontrarem em fase embrionária, os resultados recentes têm-no mostrado um adsorvente promissor, devido à sua elevada área superficial e à sua possibilidade de regeneração e reuso. No presente estudo, avaliou-se a capacidade de adsorção do grafeno XGNP® para o corante aniônico *Reactive Red 120* através de ensaios experimentais em banho finito. Os dados obtidos mostraram uma elevada taxa de remoção do corante (63%). Foram avaliadas as variáveis que influenciam o processo adsorptivo: massa e pH. Os resultados indicam a eficiência do adsorvente analisado.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de efluentes, efluentes têxteis, adsorção, nanomateriais, grafeno.

INTRODUÇÃO

Corantes sintéticos têm sido largamente utilizados nas indústrias têxteis, farmacêuticas, cosméticas, alimentícias etc. do mundo inteiro. Estima-se que a produção anual de corantes exceda 700.000 toneladas. (GONZALEZ, 2015). Uma parte significativa destes corantes são descarregados diretamente, sem o tratamento apropriado, causando danos ao meio ambiente e ao ecossistema (SULAK, 2007). As indústrias têxteis são potenciais poluidoras de corpos hídricos, grande parte, causadas pelos corantes utilizados durante o processo de tingimento por, em sua maioria, serem constituídos de estruturas químicas complexas, o que dificulta a

identificação dos compostos contaminantes e sua adequada remoção. (CRIN, 2006). Além de serem potenciais causadores de danos à saúde humana devido a sua toxicidade.

Nos últimos anos, mesmo com o avanço tecnológico, o tratamento dos efluentes contendo corantes oriundos da indústria têxtil continua um desafio. Apesar de vários tipos de tratamento de água terem sido desenvolvidos e aprimorados a maioria deles esbarra em algum tipo de problema como não tratar a água adequadamente ou possuírem um alto custo de operação e manutenção (GONZALEZ, 2015). Dentre as alternativas tecnológicas empregadas para tal fim destacam-se as técnicas de adsorção (RAMESHA, 2011). A adsorção é ideal por sua alta eficiência e facilidade de operação, sendo uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes contendo vários tipos de contaminantes como é o caso dos efluentes têxteis.

Atualmente a busca por novos materiais adsorventes tem sido intensa e dentro do campo de estudo da nanotecnologia os derivados do carbono tem se destacado. Fulerenos, nanotubos de carbono e o grafeno tem adquirido um importante papel no campo de tratamento de efluentes. Desde sua descoberta por Novoselov e Geim em 2004 o grafeno tem se tornado destacado entre os materiais de carbono por possuir uma nano estrutura única e diferenciadas propriedades como por exemplo sua elevada área superficial. Apesar dos estudos com adsorção em grafeno encontrar-se em fase incipiente resultados de estudos tem o mostrado como um adsorvente promissor, devido à sua elevada área superficial e à sua possibilidade de regeneração e reuso (FARGHALI, 2013).

Na avaliação do processo de adsorção uma das variáveis de estudo de grande interesse é o pH. O pH da solução afeta a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização de diferentes poluentes. Os íons hidrogênio e hidroxila são adsorvidos fortemente e a adsorção de outros íons é afetada pelo pH da solução. Mudanças no pH afetam o processo adsorptivo por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente (MALL et al., 2006).

Neste estudo avaliou-se a influência do pH e da quantidade de massa do adsorvente na capacidade de adsorção do grafeno XGNP® para o corante aniônico *Reactive Red 120*.

Sobre pH

MATERIAIS E MÉTODOS

Nos ensaios adsorptivos foi utilizado o grafeno (xGnP® , categoria M - 25 microns) adquirido da XG Sciences (EUA).

De acordo com as informações da folha de dados do fabricante, o grafeno utilizado neste estudo foi produzido por meio de expansão de micro-ondas a altas temperaturas e contém menos de 1% de peso de oxigênio mantido como grupos funcionais (ácido carboxílico, éter e hidroxilo) ligados à superfície da folha. As plaquetas possuem uma espessura média de 6 a 8 nm e um diâmetro médio de 25 µm. Como o adsorvente foi obtido comercialmente não foram necessárias preparações e modificações antes da sua utilização.

Para determinação do ponto de carga zero do adsorvente, foram colocados em contato 0,05g do adsorvente com 20mL da solução de cloreto de sódio ($\text{NaCl} - 0,05\text{mol.L}^{-1}$), sob diferentes condições de pH inicial (2,3,4,5,6,7,8,9 e 10). O pH inicial foi ajustado utilizando-se uma solução de ácido clorídrico ($\text{HCl} - 0,1\text{mol.L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($\text{NaOH} - 0,1\text{mol.L}^{-1}$). Deixou-se sob agitação por 24h até que atingisse as condições de equilíbrio. Posteriormente, as soluções foram filtradas, utilizando-se uma seringa com filtro de membrana PTFE hidrofóbico de 0,22 µm de abertura de poros, e então, foram medidos os valores finais de pH. As condições dos testes foram mantidas em uma mesa agitadora com agitação de 150 rpm a uma temperatura de 25°C. A determinação do ponto de carga zero fez-se por meio da construção do gráfico pH final versus pH inicial, do qual o valor pode ser estimado.

Adsorbato:

Foram preparadas soluções padrão de 1.000 mg.L⁻¹ do corante *Reactive Red 120* (SIGMA) e a partir delas prepararam-se soluções de 50 mg.L⁻¹, que foram, por sua vez, utilizadas nos experimentos. A partir da solução de 50 mg.L⁻¹ do corante fez-se uma varredura para encontrar o comprimento de onda de máxima absorção. Em seguida, prepararam-se os padrões (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 100 mg.L⁻¹ para obtenção de uma curva analítica. Na Figura 1 é apresentada a fórmula estrutural do corante estudado.

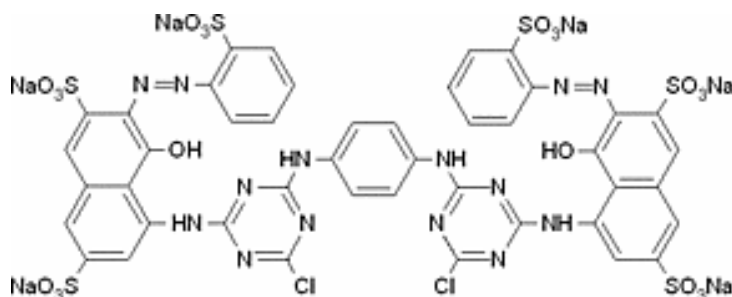


Figura 1: *Reactive Red 120*, Fórmula linear: C₄₄H₂₄Cl₂N₁₄O₂₀S₆Na₆, peso molecular:1469.98.
Fonte: Sigma Aldrich (Catalogo de produtos)

Metodologia analítica para determinação da concentração dos corantes:

Os ensaios experimentais para avaliar a capacidade de remoção do corante pelo grafeno foram realizados por meio do processo de adsorção em banho finito. As concentrações do corante foram determinadas por espectrofotometria UV-Visível que forneceu com precisão os valores das concentrações finais de cada uma das amostras. As concentrações do corante nas amostras foram obtidas por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), em um Espectrofotômetro UV-Visível Thermo modelo Genesys 10.

Avaliação do pH

Para a avaliação do pH variou-se de 1,0 a 12,0. Para os ajustes foram utilizados HCl 0,01 M e NaOH 0,1 M. Aliquotas de 100 ml do corante foram então preparadas a 50 ml/g, ajustadas para o pH em questão e colocadas em contato com a massa correspondente de grafeno utilizando-se erlenmeyers (125 ml) em uma agitação de 150 rpm por 120 min. Para as análises das concentrações residuais as amostras foram filtradas (filtro hidrofílico 0,22 µm) com o auxílio de seringas descartáveis. Posteriormente foram feitas as leituras no espectrofotômetro UV/VIS.

Avaliação da massa

Para se avaliar a influência da massa de adsorvente no processo de adsorção foram utilizadas massas em gramas de 0,010; 0,030; 0,050; 0,070; 0,105; 0,110; 0,130; 0,150; 0,170 e 0,200 de grafeno. Daí alíquotas de 50 ml do corante foram então preparadas a 50 ml/g e colocadas em contato com o grafeno em erlenmeyers (125 ml) em uma agitação de 150 rpm por 120 min. As análises das concentrações residuais foi utilizada metodologia análoga a utilizada pra a avaliação do pH.

Para as avaliações de massa e pH a quantidade adsorvida foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{M} \times V \quad (1)$$

na qual q é a capacidade máxima de adsorção, C_i é a concentração inicial e C_f a concentração final do corante em mg/L, M a massa do adsorvente em g e V o volume do adsorbato em L.

A equação (2) foi utilizada para verificar a eficiência da remoção em porcentagem:

$$e = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

onde e é a eficiência do processo, C_i é a concentração inicial e C_f a concentração final do corante.

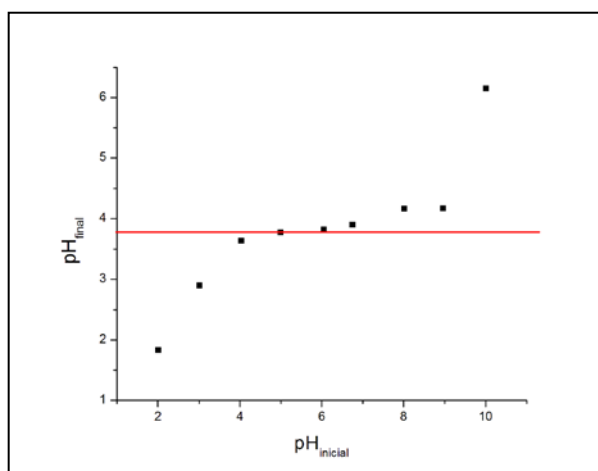
RESULTADOS

Potencial de carga zero do grafeno xGnP® (pH_{pcz})

O Processo de adsorção de compostos orgânicos é bastante influenciado pelo pH entre as fases adsorvente-adsorvato. O pH da solução contendo o corante, juntamente com o pH_{PZC} do adsorvente (grafeno), permitem prever sua carga superficial. Assim, a carga será positiva, se $\text{pH} < \text{pHPCZ}$, ou negativa, se $\text{pH} > \text{pHPCZ}$ (HODA e AYRANCI, 2006). Quando o adsorvato é um corante, este pode, em meio aquoso apresentar um caráter ácido ou básico. Desta forma, conhecer os grupos funcionais do corante é de grande importância para a avaliação da eficiência do processo adsorativo.

A influência do pH em processos de adsorção é uma das variáveis de estudo mais importantes já que afeta as cargas superficiais do adsorvente. O pH_{pcz} indica o valor do pH no qual o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. A Figura 2 mostra o gráfico com os valores para o adsorvente em estudo. Verifica-se que os valores de pH constantes, quando o sistema alcança o equilíbrio e o adsorvente comporta-se como um tampão, aconteceram em um pH final entre 3,6 a 3,9. O PCZ do grafeno analisado foi de 3,78.

Figura 2. Ponto de carga zero (pH_{pcz}) do grafeno.



Observa-se que em $\text{pH} < \text{pHpcz}$, a superfície do grafeno fica carregada positivamente, fato que favorece a adsorção de corantes aniônicos, como o *Reactive Red 120*.

Avaliação do efeito da variação da massa na adsorção do *Reactive Red 120*

Observou-se que o maior valor de $q(\text{mg/g})$ foi obtido com 0,170 g de massa do adsorvente. Foi observado que a capacidade adsorvativa cresceu até 0,170 g e a partir deste ponto decresceu sugerindo que a partir de 0,170 g pode ter acontecido uma diminuição dos sítios ativos do adsorvente que se encontravam livres para a adsorção.

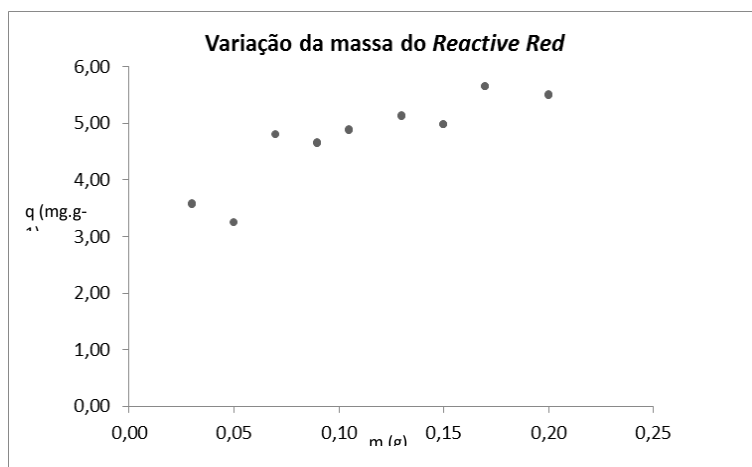


Figura 3: Efeito da variação da massa na adsorção do *Reactive Red 120* em grafeno xGnP®

Avaliação da variação do pH na adsorção do *Reactive Red 120*

Como se pode observar, a adsorção do corante *Reactive Red 120* pelo grafeno foi substancialmente maior em pH ácido. Esse comportamento está associado à protonização da superfície do grafeno, ou seja, ao aumento de cargas positivas, o que favoreceu a adsorção do corante que possui caráter aniônico. Por outro lado, com o aumento do pH do sistema, o número de sítios negativamente carregados aumenta não favorecendo a adsorção de ânions devido à repulsão eletrostática.

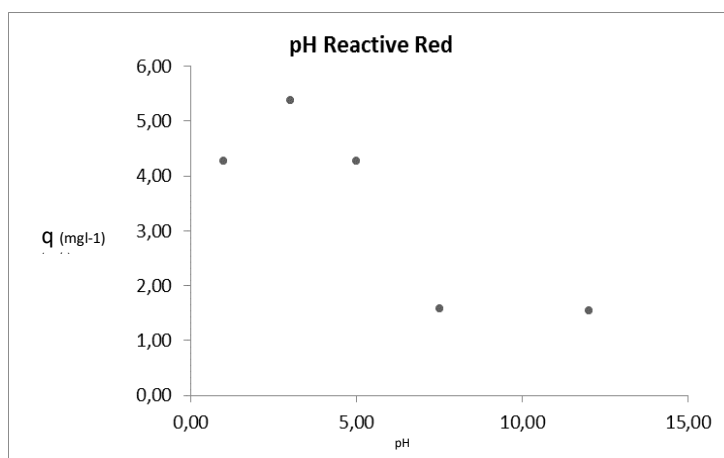


Figura 4: Efeito da variação do pH na adsorção do *Reactive Red 120* em grafeno xGnP®

CONCLUSÕES

Avaliando os resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que o processo de adsorção em grafeno xGnP® torna-se uma alternativa para remoção do corante *Reactive Red 120*. Os valores otimizados de massa e pH que apresentaram as maiores capacidades adsorptivas foram respectivamente 0,170 g e pH 3.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Exército Brasileiro, ao CETENE, ao Laboratório Análises Minerais, Água e Solo (LAMSA – DEQ/UFPE), ao CNPq pelo financiamento (edital Universal) e bolsa de produtividade, a CAPES pelas bolsas de mestrado e doutorado, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e o de Engenharia Civil da UFPE

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CRINI G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour Technol.* 2006;97(9):1061-85.
2. FARGHALI, A. A. et al. Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 555, n. 0, p.193–200, 5 abr. 2013.
3. GEIM AK, NOVOSELOV KS. The rise of graphene. *Nat Mater.* 2007;6(3):183-91.
4. HODA, N., BAYRAM, E., AYRANCI, E., “Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth”. *Journal of Hazardous Materials*, B137, pp. 344-351, 2006.
5. RAMESHA, G. K. et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 361, n. 1, p. 270–277, 2011.
6. GONZÁLEZ, J. A., VILLANUEVA, M. E., PIEHL, L. L., COPELLO G. J., "Development of a Chitin/Graphene Oxide Hybrid Composite for the Removal of Pollutant Dyes: Adsorption and Desorption Study." *Chemical Engineering Journal* 280, d(2015): 41-48.
7. SULAK M.T., DEMIRBAS E., KOBAYASHI M., Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2590–2598.
8. MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K. “Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses” *Dyes and Pigments* 69, pp. 210-223. 2006.
9. NOVOSELOV KS, GEIM AK, MOROZOV SV, JIANG D, ZHANG Y, DUBONOS SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science.* 2004;