

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Síntese do óxido de grafeno e incorporação do óxido de ferro visando suas aplicações em adsorção de corantes

Anna Flávia de Almeida

TOLEDO-PR, 2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese do óxido de grafeno e incorporação do óxido de ferro visando suas aplicações em adsorção de corantes

Anna Flávia de Almeida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Reinaldo Aparecido Bariccatti

TOLEDO-PR, 2020

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Almeida, Anna Flávia de Almeida

Síntese do óxido de grafeno e incorporação do óxido de ferro visando suas aplicações em adsorção de corantes / Anna Flávia de Almeida Almeida; orientador(a), Reinaldo Aparecido Bariccatti Bariccatti, 2020.

63 f.

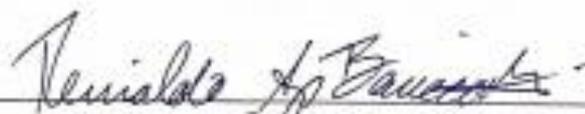
Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Graduação em Química Programa de Pós-Graduação em Química Ensino de Ciências e Matemática, 2020.

1. Síntese do óxido de grafeno.. 2. Incorporação do óxido de ferro ao óxido de grafeno.. 3. Estudo de adsorção com corante eritrosina.. 4. Descontaminação de efluentes. . I. Bariccatti, Reinaldo Aparecido Bariccatti. II. Título.

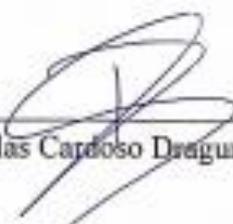
ANNA FLÁVIA DE ALMEIDA

Síntese do óxido de grafeno e incorporação do óxido de ferro visando suas aplicações em adsorção de corantes

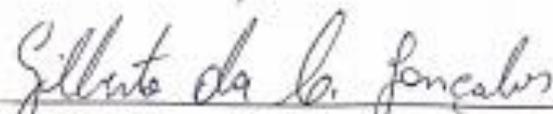
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química, área de concentração em Química, APROVADA pela seguinte banca examinadora:



Orientador – Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Baricatti (Unioeste)



Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (Unioeste)



Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves (UTFPR)

Toledo, 05 de março de 2020.

Dedico este trabalho ao meu Deus, o Criador do Universo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida e pela graça concedida em finalizar o mestrado em química.

Ao meu pai Flávio, por não medir esforços em garantir a melhor educação possível a mim e meu irmão Leonardo.

A minha mãe Ivani e minha avó Odila, que sempre estiveram presente em todos os momentos. Agradeço por toda compreensão e apoio recebido.

Ao meu namorado Gabriel, por sua paciência incondicional em todas as fases da jornada acadêmica. Agradeço por sempre estar ao meu lado. Sem você, eu não chegaria até aqui. Muito obrigada por tudo!

Ao meu irmão Leonardo, por sempre estar comigo, por ser meu confidente e parceiro para todas as horas. Amo muito você!

Ao meu orientador Reinaldo, por ser um exemplo de profissional a ser seguido, agradeço pela dedicação e paciência de me orientar durante este trabalho.

Aos professores Douglas e Gilberto, que transmitiram conhecimento e aprendizado por meio deste trabalho.

A todos os professores do programa de pós graduação, por me proporcionarem conhecimento com empenho e dedicação, por incentivarem minha formação profissional para que eu chegasse até aqui.

Aos meus colegas de turma, Érica, Julia, Fabiana, por terem iniciado esta jornada comigo e sempre estarem presentes.

Em especial a minha amiga Érica, por estar compartilhando momentos desde a graduação. Me orgulho de tê-la como amiga, você é exemplo de determinação e sua recompensa virá. Que a vida nos permita muitos anos de amizade e companheirismo.

Aos amigos que Universidade Estadual do Oeste do Paraná me proporcionou e levarei para toda a vida Diullye, Emanuely, Érica, Michelly e Nádia.

Ao meu grupo de pesquisa, Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroquímica Ambiental (GIPeFEA).

Ao Programa de Pós-graduação em Química e a Universidade Estadual do Oeste do Paraná, direção e administração, que trabalham para que possamos contar com um ensino de extrema qualidade.

A todos que me auxiliaram direta ou indiretamente neste trabalho meus sinceros agradecimentos.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ainda ninguém pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 COMPOSTOS DERIVADOS DO CARBONO.....	24
3.1.1 GRAFITE.....	24
3.1.2 GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO.....	25
3.2 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	28
3.3 ERITROSINA	30
3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS.....	30
3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	31
3.5.2 ISOTERMA DE LANGMUIR.....	34
3.5.2.1 ISOTERMA DE LANGMUIR EXT	34
3.5.3 ISOTERMA DE FREUNDLICH	34
3.5.3.1 ISOTERMA DE FREUNDLICH EXT.....	35
3.5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO E MODELOS CINÉTICOS	35
3.6 APLICAÇÕES DOS ÓXIDOS DE GRAFENO E DO ÓXIDO DE FERRO	36
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	37
4.2 INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO	39
4.3 EXPERIMENTOS DE REMOÇÃO DO CORANTE ERITROSINA USANDO OS ADORVENTES OG E OG. Fe_3O_4	40
4.6 CARACTERIZAÇÕES.....	41
4.6.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	41
4.6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	41

4.6.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	41
4.6.4 ANÁLISE DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	41
4.6.6 FISSISORÇÃO DE NITROGÊNIO	42
4.6.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	43
4.6.8 PONTO DE CARGA ZERO (PH _{PCZ})	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	44
5.2 INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO NO ÓXIDO DE GRAFENO	45
5.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	46
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	48
5.4.1 GRAFITE, ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE FERRO INCORPORADO AO ÓXIDO DE GRAFENO	48
5.4.2 ERITROSINA E ÓXIDO DE GRAFENO COMO ADSORVENTE DO CORANTE .	50
5.5 ANÁLISE DE TGA E DSC	51
5.6 ANÁLISE FISSISORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET) DO GRAFITE, GRAFENO E DO ÓXIDO DE GRAFENO COM HCL	53
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AS AMOSTRA DE GRAFITE E ÓXIDO DE GRAFENO	54
5. 8 PONTO DE CARGA ZERO (PH _{PCZ})	56
5.9 ESTUDO DE ADSORÇÃO	57
5.9.1 ESTUDO CINÉTICO PARA O ÓXIDO DE GRAFENO	57
5.9.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO PARA O ÓXIDO DE GRAFENO	61
5.9.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO PARA O ÓXIDO DE FERRO INCORPORADO AO ÓXIDO DE GRAFENO	64
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

LISTA DE ABREVIATURAS

DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DRX	Difratograma de raios x
G	Grafite
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
Fe ₂ O ₃	Nanopartícula de ferro de maghemita
Fe ₃ O ₄	Nanopartícula de ferro de magnetita
NCS	Nanocristais
NPS	Nanopartículas
OG	Óxido de grafeno
OG-Fe ₃ O ₄	Óxido de grafeno incorporado com óxido de ferro
PMMA-OG	Poli (metil metacrilato) funcionalizadas com óxido de grafeno
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-Vis	Espectrofotometria ultravioleta-visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação estrutural do grafite	25
Figura 2. Representação provável da estrutura de grafeno.....	26
Figura 3. Representação estrutural dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura de óxido de grafeno	27
Figura 4. Molécula da eritrosina.....	30
Figura 5. Possíveis formas de isotermas de adsorção.	33
Figura 6. Método de co-precipitação para obter a) OG e b) OG. Fe ₃ O ₄ Erro! Indicador não definido.	
Figura 7. Aparato utilizado para realizar o estudo do tempo de equilíbrio.	43
Figura 8. Folhas de óxido de grafeno sintetizados.	44
Figura 9. a) Dispersão do OG. Fe ₃ O ₄ em meio aquoso e b) atração do OG. Fe ₃ O ₄ pelo imã	Erro! Indicador não definido.
Figura 10. Ilustração do processo de ligação dos átomos para formar OG. Fe ₃ O ₄	46
Figura 11. Espectros vibracionais na região do infravermelho a) OG e b) OG. Fe ₃ O ₄	47
Figura 12. Análise de DRX do a) grafite, b) OG e c) OG. Fe ₃ O ₄ Erro! Indicador não definido.	
Figura 13. Análise de DRX a) eritronina e b) OG com eritronina	48
Figura 14. Curva de TGA do OG.	51
Figura 15. Curva de DSC do OG.	51
Figura 16. Curva de TGA do OG. Fe ₃ O ₄	52
Figura 17. Curva de DSC do OG. Fe ₃ O ₄	52
Figura 18. Imagem da morfologia do grafite ampliação de 2000x.	54
Figura 19. Imagem da morfológica e OG ampliação de 2000x.....	55
Figura 20. Determinação do pH _{PCZ} a) OG e b) OG. Fe ₃ O ₄	56
Figura 21. Absorbância da eritrosina com OG para o estudo cinético.....	57
Figura 22. Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo segunda ordem.....	58
Figura 23. Absorbância da eritrosina com OG. Fe ₃ O ₄ para o estudo cinético.....	59
Figura 24. Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo segunda ordem.....	60
Figura 25. Absorbância da eritrosina sem OG.....	61
Figura 26. Absorbância da eritrosina com OG.....	62
Figura 27. Gráfico com o isoterma de adsorção para o OG na presença do corante.....	63
Figura 28. Absorbância da eritrosina sem OG. Fe ₃ O ₄	65
Figura 26. Absorbância da eritrosina com OG Fe ₃ O ₄	6250

Figura 38. Gráfico com o isoterma de adsorção para o OG. Fe_3O_4 na presença do corante.

..... 66

SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO E INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO VISANDO SUAS APLICAÇÕES EM ADSORÇÃO DE CORANTES

ANNA FLÁVIA DE ALMEIDA

RESUMO

O óxido de grafeno apresenta características físicas, químicas e de textura, o que fornece a este material uma capacidade de adsorção de impurezas em fase aquosa. Desta forma, sintetizou-se esse material pelo método de Hummers modificado e, por meio do método de co-precipitação modificou-se a superfície do óxido de grafeno com nanopartículas de ferro. Com isso, obteve-se óxido de ferro incorporado ao óxido de grafeno. Após esses procedimentos realizou-se as caracterizações dos materiais com espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-x (DRX), análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e análise fisisorção de nitrogênio (BET). As interpretações desses resultados propõem que o óxido de ferro é incorporado externamente a superfície do óxido de grafeno, com isso o material tornou-se magnético. Além disso, os estudos de adsorção com o corante eritrosina foram eficientes. Ao analisar o processo de adsorção para ambos os adsorventes verificou que o melhor ajuste matemático foi o de Langmuir EXT. O óxido de grafeno incorporado ao óxido de ferro (OG. Fe₃O₄) apresentou redução de 20% na intensidade de absorção do adsorvato e o óxido de grafeno (OG) indicou diminuição de 42,9%. Portanto, tanto o OG. Fe₃O₄ adsorve o corante eritrosina, entretanto, com uma adsorção menor.

SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO E INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO VISANDO SUAS APLICAÇÕES EM ADSORÇÃO DE CORANTES

Anna Flávia de Almeida

ABSTRACT

Graphene oxide has physical, chemical and texture characteristics, which provide this material with an ability to adsorb impurities in the aqueous phase. In this way, this material was synthesized by the modified Hummers method and, through the co-precipitation method, the surface of the graphene oxide was modified with iron nanoparticles. Thus, iron oxide incorporated into graphene oxide was obtained. After these procedures, the materials were characterized with vibrational spectroscopy in the infrared region (FTIR), diffraction ray x (XRD), differential scanning calorimetry analysis (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), zero load point (pH PCZ) and nitrogen fission analysis (BET). The interpretations of these results propose that the iron oxide is incorporated externally to the surface of the graphene oxide, thus the material has become magnetic. In addition, the adsorption studies with the erythrosine dye were efficient. When analyzing the adsorption process for both adsorbents, he found that the best mathematical fit was Langmuir EXT. The graphene oxide incorporated into the iron oxide (OG. Fe₃O₄) showed a 20% reduction in the adsorbate absorption intensity and the graphene oxide (OG) indicated a decrease of 42.9%. Therefore, both the OG. Fe₃O₄ adsorbs the dye erythrosine, however, with a lower adsorption.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da nanotecnologia proporciona avanços notáveis em vários campos e aplicações da ciência de materiais. Esses são enriquecidos com funcionalidades de superfície, estabilidade e alta capacidade de adsorção. Ao analisar as vantagens dessas características percebe-se a aplicabilidade da nanotecnologia em proporcionar ferramentas que reduzem a contaminação de águas residuais com uma eficiência e aplicabilidade maior que os materiais convencionais.

O tratamento de efluentes tem o potencial de minimizar a escassez de água potável nos mercados doméstico, agrícola e perspectivas industriais. Entre os vários tipos de poluentes de água, corantes orgânicos representam ameaças significativas à saúde humana e o meio ambiente. Para a remoção destes corantes a adsorção é um dos métodos mais eficazes e barato [1].

Nesse sentido a escolha de um bom adsorvente precisa de alguns critérios como estabilidade química, sítios ativos de adsorção, contato efetivo com adsorvato, ser inofensivo e reutilizável para que este possa ser utilizado em condições experimentais.

Logo os materiais nanoestruturados têm atraído atenção significativa como adsorventes para remoção de contaminantes. Exemplos de materiais com capacidade adsorvativa são argilas, camadas de titanato esfoliadas, carbonos mesoporosos, nanofibras de carbono e polianilinas. Entre esses o OG é uma forma alotrópica do carbono, que possui uma estrutura bidimensional (2D) a qual oferece atraentes propriedades físico-químicas, considerando-o um bom adsorvente [2].

Entretanto, o uso do OG como adsorvente restringe-se devido à alta energia superficial de folhas do OG, que podem levar à agregação por meio das interações de Van der Waals. Além disso, há uma dificuldade de separar as partículas de OG com o corante adsorvido da solução. O óxido de grafeno exige centrifugações em altas rotações em um tempo de 15 minutos, caracterizando um procedimento trabalhoso e demorado.

Com isso, observou-se há necessidade da incorporação de uma nanopartícula magnética, o óxido de ferro, pois esse com sua propriedade magnética permite a separação da solução e do adsorvente por meio de campo magnético. Além disso, o óxido de ferro e óxido de grafeno possuem características físicas, químicas e texturais, o que fornece a estes materiais uma capacidade de adsorção de impurezas. O óxido de ferro apresenta baixa adsorção para moléculas orgânicas, logo é necessário fazer alteração na superfície do mesmo para melhorar estas características. Para isso, o OG. Fe_3O_4 aprimorará as propriedades de ambos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e aplicar as nanopartículas de OG e o OG. Fe₃O₄ em amostras com diferentes concentrações do corante eritrosina, com o objetivo de utilizar essa superfície como um descontaminantes de meios com variadas concentrações do corante.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o OG a partir do grafite;
- Sintetizar nanopartícula magnética junto ao óxido de grafeno em suspensão.
- Caracterizar o compósito por TGA, DSC, DRX, FTIR, pH PCZ, MEV e BET;
- Avaliar a capacidade de remoção do corante eritrosina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMPOSTOS DERIVADOS DO CARBONO

Os materiais carbonosos constituem uma classe de materiais com interesse científico e tecnológico, devido à sua ampla e variada aplicabilidade em diversas áreas. Aplicações em setores siderúrgico, eletroquímico e industrial, como na automobilística em fabricação de freios, filtros e baterias. Logo esses materiais podem apresentar propriedades específicas para determinados tipos de aplicação.

Diversos processos físicos e químicos podem ser utilizados nessa preparação, como os tratamentos térmicos, a modelagem de forma, os processos de dopagem e de ativação, entre outros. Além disso, a maioria dos materiais à base de carbono encontra-se envolvidos na realização de tratamentos térmicos, em atmosfera inerte ou oxidante [3].

Com isso, as nanoestruturas de carbono atraem atenção devido às suas propriedades e versatilidades. Dessa forma, o elemento carbono pode se apresentar em diversas formas alotrópicas: diamante, fulerenos, nanotubos de carbono, grafite e grafeno [4,5].

3.1.1 GRAFITE

Em todos os cristais existem planos que são constituídos de íons, átomos ou moléculas de um determinado tipo. Quando a energia de ligação dentro de um dado plano é maior que entre os planos, a estrutura é denominada de lamelar, ou seja, mesmo submetido a algum processo físico ou químico a estrutura de cada plano permanece intactas mesmo que as distâncias entre eles sejam alteradas.

Existem cinco elementos que formam estruturas lamelares: C,P,As,Tb,Bi. No carbono, a estrutura é conhecida como grafite. Esse pode ser natural ou sintético, pode apresentar uma estrutura cristalina semelhante ao do carbono natural, porém os tamanhos dos cristais são variados, e além das propriedades físicas e químicas serem diferentes [6].

No grafite, cada átomo de carbono hibridizado em sp^2 forma ligações σ com três átomos de carbono adjacentes, resultando na formação de camadas planares distribuídas numa rede hexagonal, cada átomo desta rede oferece um elétron numa orbital perpendicular ao plano da camada estrutural, e os elétrons formam ligações π deslocalizados. As camadas estruturais adjacentes estão ligadas por forças de Van der Waals, como representa a Figura 1 [7,8].

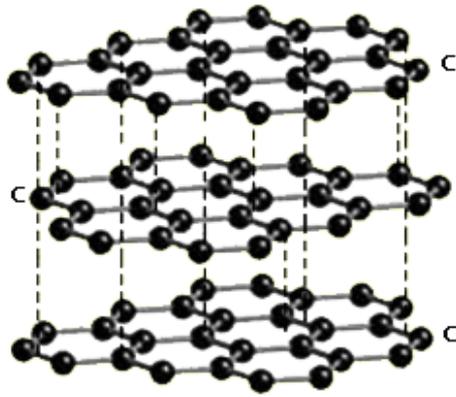


Figura 1. Representação estrutural do grafite [9].

O grafite é um condutor de calor e eletricidade, exibe resistência ao ataque químico e ao choque térmico, além de possuir baixa molhabilidade por vidros e metais (exceto aço e ferro fundido) e também altas temperaturas. Além disso, é compressível, maleável, altamente refratário em atmosfera inerte, com um ponto de fusão aproximadamente em 3.650°C , exibe um brilho semimetálico [6]. Essas características tornam o grafite um material com grande potencial para aplicação em diversas áreas.

Algumas aplicações do grafite referentes a suas propriedades são que a condutividade elétrica e a propriedade lubrificante permitem seu uso como principal material na fabricação de escovas para motores elétricos. Em pastilhas de freio a excelente condutividade térmica do grafite, contribui para reduzir desgaste prematuro, e como é ambientalmente neutra e livre de halogênios pode ser reciclada e a disposição no meio ambiente não apresenta riscos [10].

3.1.2 GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO

Na definição da IUPAC, o grafeno consiste numa camada única de carbono com natureza de hidrocarboneto aromático policíclico de tamanho quase infinito conforme a Figura 2 [11]. Além do mais, o grafeno pode ser definido como estrutura 2D ideal para estudar as propriedades físico-químicas de diversos materiais nanoestruturados e suas aplicações.

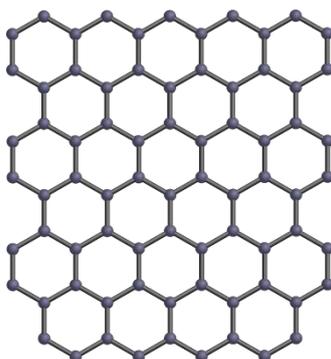


Figura 2. Representação provável da estrutura de grafeno [9].

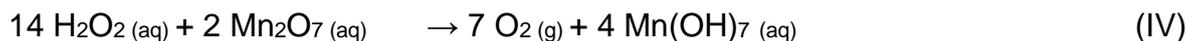
Essa é uma nanopartícula constituída por átomos de carbonos, arranjados de forma bidimensionais, como uma folha. Propriedades interessantes surgem pelo fato das folhas de grafeno terem 0,34 nm de espessura e uma estrutura de anéis benzênicos conjugados com 0,142 nm de comprimento de ligação carbono-carbono, em média [12,13].

Este material recebe atenção de diversas áreas como, medicina, engenharia, química e física, sendo suas aplicações as mais diversas. Entretanto, há necessidade em se conhecer e aprimorar a síntese, caracterização e modificação da estrutura do grafeno, pois suas propriedades dependem diretamente da sua arquitetura e configuração.

Adaptou-se o método de Hummers para obtenção do OG sintetizado [42]. O grafite em pó alterou-se para óxido de grafeno devido a reação de oxidação que ocorreu com a presença dos reagentes oxidantes. Misturou-se pó de grafite com H_2SO_4 e KMnO_4 , que consiste na geração do agente oxidante Mn_2O_7 , de acordo com as reações a seguir:



Depois adicionou-se H_2O_2 a 30% lentamente, onde a cor muda de verde para amarelo. As equações a seguir mostram o que ocorre durante esse processo:



A água oxigenada reage com o excesso de permanganato de potássio e óxidos de manganês para produzir gás oxigênio que será usado na oxidação do grafite e para formar compostos mais solúveis em água. O oxigênio produzido reage com o grafite e forma alguns grupos funcionais tais como o epóxi, hidroxilas, carbonilas e carboxilas [60].

Com isso, nanomateriais compósitos baseados em grafeno apresentam propriedades que são recentemente exploradas para a descontaminação ambiental [14]. Surge o interesse por uma estrutura derivada do grafeno: o óxido de grafeno (Figura 3), que é constituído de grupos hidroxila e epóxi, ligados às lâminas de grafeno, que o atribui um caráter anfifílico, sendo suas bordas predominantemente hidrofílicas e seu plano basal predominantemente hidrofóbico, dispersando-se em água [15].

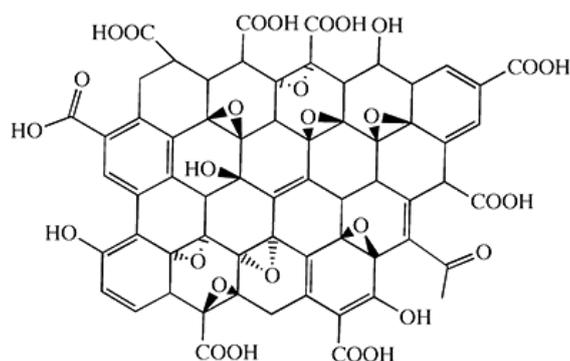


Figura 3. Representação estrutural dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura de óxido de grafeno [16].

A capacidade de adsorção desses materiais depende dos grupamentos disponíveis na superfície do óxido de grafeno para interagir com os poluentes e da dispersão do material em meio aquoso. Embora a variedade de grupamentos oxigenados presentes na superfície do óxido de grafeno proporcione ao material hidrofiliicidade, estes grupos podem suprimir as interações.

Logo materiais compósitos, que consistem em mais de um tipo de material, têm desenvolvimento com objetivo de resultar na combinação de propriedade químicas e físicas, como a melhora em armazenar energia, produção de membranas para purificação de água, filmes finos, suporte para catalisadores e agentes de reforço em matrizes poliméricas [17,18].

O óxido de grafeno quando em solução apresenta suas partículas dispersas, esse fato dificulta o processo de separação do adsorvente e do efluente, portanto, com a incorporação das nanopartículas magnéticas, o campo magnético gerado auxilia em uma separação de modo eficiente.

Diante disso, as nanopartículas possuem uma grande variedade de aplicações devido a suas características estruturais. Contudo, cientistas pesquisam materiais que possam incrementar propriedades físico-químicas para aplicações no campo da nanociência e tecnologia.

3.2 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

As pesquisas com partículas magnéticas inorgânicas nanométricas, nanopartículas (NPS) ou nanocristais (NCS), mostraram-se eficientes para o desenvolvimento de nanomateriais biotecnológicos e biomateriais, tendo como base a nanociência. Suas exclusivas propriedades físicas e ópticas são atribuídas aos fenômenos em nanoescala e arranjo atômico estrutural [19].

A Nanociência e a Nanotecnologia envolvem materiais cujos elementos estruturais têm dimensões na faixa de 1 a 100 nm. O surgimento dessa área da ciência proporcionou novos materiais com múltiplas propriedades e aplicações em diversas áreas e setores tecnológicos. Como consequência, um aumento progressivo na produção de materiais e miniaturas em escala nanométrica, fabricados a partir da nanotecnologia, impulsiona diversos setores industriais que aplicam essas tecnologias [20].

Esses materiais apresentam um novo comportamento físico, químico e biológico, diferenciando-se dos seus precursores, o que os tornam promissores a serem estudados [20].

Nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas, como a magnetita (Fe_3O_4) e maghemita (Fe_2O_3), têm grande potencial de aplicação, bem como em carreadores de fármacos, hipertermia magnética, catálise, separação biológica, biossensores, ou diagnósticos médicos usando dispositivos magnéticos [21].

Essas nanopartículas sintetizadas são tecnologicamente importantes devido às suas propriedades elétricas e magnéticas e podem ser usadas na preparação de novos nanomateriais, como os nano-híbridos [22]. São várias as possíveis combinações que podem ser feitas a partir das nanopartículas. Neste trabalho sintetizou-se o óxido de grafeno e incorporou-se nanopartículas de óxido de ferro superparamagnético junto ao óxido de grafeno.

Os óxidos de ferro são materiais de ocorrência natural e estão em abundância na crosta terrestre. Estes óxidos possuem uma química interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas.

A magnetita (Fe_3O_4) é um mineral ferromagnético que contém ferro em dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} . Com os íons Fe^{3+} são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, não existe momento magnético resultante de presença destes íons. Entretanto, todos os íons Fe^{2+} residem nos interstícios octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material [23].

A magnetita apresenta importantes características para uso em reações do tipo Fenton, pois o espinélio contém íons Fe^{2+} , que tem importante papel como doador de elétrons para iniciar a reação Fenton. Além disso, os sítios octaédricos na estrutura da magnetita podem acomodar os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e, por isso, o Fe^{2+} pode ser facilmente oxidado de forma reversiva [16]. Além das propriedades fotoquímica, também pode ser utilizada na remoção dos poluentes por processos de adsorção.

3.3 ERITROSINA

Eritrosina é conhecida na literatura por algumas denominações como: Eritrosina B, ácido vermelho 18 e sal di-sódico 2,4,5,7-tetraiodo fluoresceína. Possui fórmula molecular $C_{20}H_{14}I_4Na_2O_5$ e massa molar de 879,86 g/mol. Pertence à classe dos xantenos com um máximo de absorção $\lambda_{\text{máx.}} = 526 \text{ nm}$. A Figura 4 mostra a estrutura química deste corante [24].

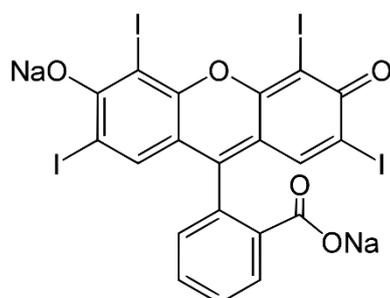


Figura 4. Molécula da eritrosina.

A eritrosina apresenta uma solubilidade em água a 25 °C de 9 g/100mL e 1 g/100mL em etanol. Também se observa que na região do visível o corante exibe fluorescência. Eritrosina é comum em várias indústrias e tem amplas aplicações em diversos campos como corante de alimentos, dos cosméticos e das drogas [25].

Logo essa substância de coloração vermelha é a única representante de sua classe xantênica permitida no Brasil. É também aprovada nos Estados Unidos, países da União Européia, Reino Unido e Canadá. Existem estudos de uma possível associação com tumores na tiróide pela provável liberação de iodo no organismo, porém esses estudos não foram conclusivos [24].

3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS

A espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível é uma técnica na qual a molécula, cromóforo, é irradiada com luz ultravioleta ou visível e assim ocorre uma transição eletrônica quando a molécula absorve uma quantidade de energia e um dos elétrons é excitado do orbital que ocupa no estado fundamental ao outro orbital de maior energia. Quando este grupo de moléculas passa pela mesma transição eletrônica, ocorre transições vibracionais e rotacionais. A soma destas absorções leva ao aparecimento de bandas [26].

As características principais de uma banda de absorção são: posição e intensidade. A posição de absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação, cuja energia é

igual à necessária para que ocorra transição eletrônica. A intensidade de uma determinada banda é relacionada como coeficiente de absorvidade molar ϵ , também se relaciona com a concentração e com a distância percorrida pela luz na amostra, e assim pode ser expressa pela lei de Lambert-Beer, de acordo com a Equação 1:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{Equação 1}$$

I_0 = Intensidade da luz incidente

I = Intensidade da luz transmitida

A = Absorbância

c = concentração (mol/L)

l = comprimento do caminho ótico

ϵ = coeficiente de absorvidade molar

A espectroscopia de absorvância no UV-Vis pode monitorar as mudanças causadas na adsorção de eritrosina pelos materiais de óxido de grafeno e do óxido de grafeno com incorporação do ferro em um comprimento de onda de 800nm a 400nm.

3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O processo da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que as substâncias porosas possuíam propriedade de adsorver vapores. Estudos em sistemas constituídos de sólidos, gases e soluções começaram a ser realizados a partir desse momento [5]. Atualmente, a adsorção é reconhecida como um fenômeno fundamental em muitos processos físicos, químicos e biológicos, ou seja, é um fenômeno em que uma espécie química, denominado adsorbato se fixa na superfície de outra espécie denominada adsorvente. Isso permite a separação de vários componentes e apresenta um baixo consumo energético. A adsorção se destaca como um processo de separação, principalmente por ter alta seletividade em nível molecular [4,5].

Existem dois tipos de adsorção, a física ou fisissorção e a química ou quimissorção. A adsorção física é baseada na Força de Van der Waals, onde as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos. Já a adsorção química envolve ligações mais forte, como a ligação de hidrogênio, ligação metal-ligante e ligação iônica [27].

3.5.1 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é fundamental para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado.

Nesse momento o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (Q_e) é determinada. Os dados de equilíbrio são comumente representados por uma isoterma de adsorção, a qual mostra a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluída em uma dada temperatura constante [29].

Para se construir uma isoterma de adsorção coloca-se em contato a solução que contém o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio. Guiles e colaboradores em 1960 fizeram um estudo da relação entre mecanismos de adsorção de solutos em superfícies sólidas e os tipos de isotermas de adsorção obtidos. Com isso, eles obtiveram informações sobre a natureza física do soluto, a superfície do substrato e a área superficial específica do substrato.

Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 5 [30].

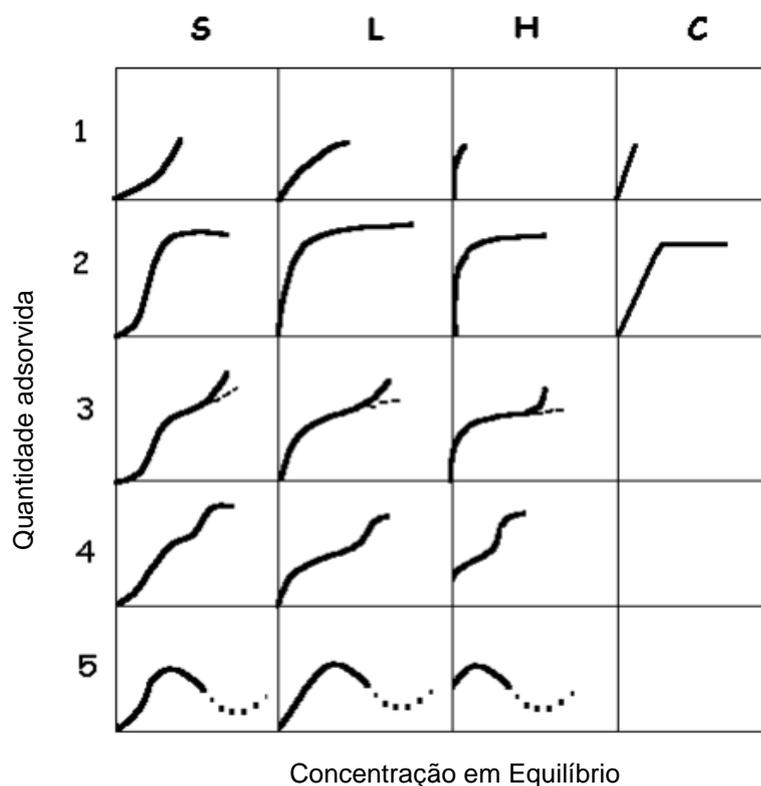


Figura 5. Possíveis formas de isotermas de adsorção [30].

O sistema de Guiles divide as isotermas em quatro classes principais de acordo com a inclinação inicial e subgrupos são descritos para cada classe, com base no formato das partes superiores das curvas.

As quatro classes principais são denominadas:

L: (Langmuir) Concavidade para baixo são as mais comuns e indicam adsorção em monocamadas.

S: Côncavas, seguidas por um ponto de inflexão, com aparecia da letra s.

H: Correspondem a adsorção extremamente fortes na região de baixa concentração.

C: Comuns em adsorventes microporosos, possui inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

Com isso existem muitas isotermas de equilíbrio que são frequentemente usadas, porém os modelos que se destacam são o de Langmuir e Freundlich. Estes modelos são bastante utilizados para descrever o comportamento de uma isoterma em tratamento de águas e efluentes [1, 32,33].

3.5.2 ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo de Langmuir assume uma energia de adsorção uniforme na superfície, sem interação entre as moléculas adsorvidas, além de ser constante em todos os sítios e ocorrer em monocamada [34,35]. A Equação 2 é aplicada ao modelo de Langmuir, sendo Q_e a quantidade adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}), C_e a concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida (mg.L^{-1}), $Q_{\text{máx}}$ a quantidade máxima de adsorvato que o adsorvente pode adsorver (mg.g^{-1}) e K_L a constante de equilíbrio de Langmuir [34].

$$Q_e = \frac{q_{\text{máx}}.K_L.C_e}{1+K_L.C_e} \quad \text{Equação 2}$$

3.5.2.1 ISOTERMA DE LANGMUIR EXT

Os valores ajustados no programa Origin 8.5 apresenta o modelo de Langmuir EXT, neste admite-se heterogeneidade de sítio representado pelo valor de "c", Equação 3. Quando este assume o valor de 1 a equação se reduz para o modelo de Langmuir simples.

$$y = \frac{a.b.x^{1-c}}{1+b.x^{1-c}} \quad \text{Equação 3}$$

$y = Q_e$ (g.g^{-1}),

$a =$ Quantidade máxima adsorvida,

$b =$ constante de Langmuir,

$x =$ concentração de equilíbrio (mg. L^{-1}),

$c =$ heterogeneidade de energia do sítio de adsorção.

3.5.3 ISOTERMA DE FREUNDLICH

O modelo de Freundlich é uma descrição empírica da relação entre a adsorção de um adsorvato e sua concentração de equilíbrio na fase líquida. Considera-se a existência de uma estrutura em multicamadas que não prevê a saturação da superfície [36,37].

O modelo considera o sólido heterogêneo e sua expressão é uma equação exponencial que assume que o aumento da concentração do adsorvato em solução leva ao aumento da concentração de adsorvato na superfície do adsorvente [34]. O modelo é dado pela Equação 4, sendo Q_e quantidade adsorvida na fase sólida (mg. g^{-1}), C_e a concentração

de equilíbrio (mg. L^{-1}), K_F a constante que indica a capacidade relativa de adsorção do adsorvente e n a constante que indica a intensidade de adsorção.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 4}$$

3.5.3.1 ISOTERMA DE FREUNDLICH EXT

Os valores ajustados no programa Origin 8.5 apresenta o modelo FREUNDLICH EXT.

$$y = a \cdot x^{b \cdot x^{-c}} \quad \text{Equação 5}$$

$y = Q_e$ (g.g^{-1}),

a = Quantidade máxima adsorvida,

b = constante de Freundlich,

x = concentração de equilíbrio (mg. L^{-1}),

c = heterogeneidade de energia do sítio de adsorção.

3.5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO E MODELOS CINÉTICOS

A cinética de adsorção é necessária para sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois dessa maneira pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção. O mecanismo da adsorção de corantes sobre os adsorventes pode envolver as seguintes etapas [X]:

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

A primeira etapa da adsorção pode ser influenciada pela concentração do corante e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do corante pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de equilíbrio, e então as concentrações de equilíbrio de soluções de concentrações iniciais mais elevadas são maiores no equilíbrio, para uma mesma quantidade de sólido.

A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do corante, enquanto que a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante. A velocidade de adsorção de corantes pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração inicial, agitação, tamanho das moléculas de adsorbato, distribuição do tamanho dos poros e da variabilidade do efluente [34].

Os modelos propostos devem proporcionar um bom ajuste aos dados experimentais e também perspectivas sobre os mecanismos de adsorção. Dessa maneira, os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem são utilizados por diversos pesquisadores para descrever a adsorção em nanomateriais de grafite

Os modelos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem constituem que a diferença entre a capacidade adsortiva em qualquer tempo e a capacidade adsortiva no equilíbrio é a força motriz da adsorção. E a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo primeira ordem, ou é o quadrado da força motriz, para o modelo de pseudo segunda ordem. A taxa de adsorção pode ser determinada pelas equações de reação de primeira ordem, Equação 6, e de reação de segunda ordem, Equação 7, respectivamente [Z].

Modelo de pseudo primeira ordem (Força Motriz)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_{eq} - q_t) \quad \text{Equação 6}$$

Modelo de pseudo segunda ordem (Força Motriz Quadrática)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad \text{Equação 7}$$

K_1 : Coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudo primeira ordem (s^{-1});

K_2 : Coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudo segunda ordem (s^{-1});

q_{eq} : Quantidade adsorvida de corante ($mg \cdot g^{-1}$);

q_t : Quantidade adsorvida de corante instantânea de tempo t ($mg \cdot g^{-1}$).

3.6 APLICAÇÕES DOS ÓXIDOS DE GRAFENO E DO ÓXIDO DE FERRO

O óxido de grafeno foi eficaz para remoção dos antibióticos tetraciclina [38]. A tetraciclina adsorveu-se na superfície do óxido de grafeno por meio de interação π - π e ligação

cátion- π . Ajustou-se a isoterma de adsorção aos modelos de Langmuir e Temkin, e o máximo teórico de capacidade de adsorção calculado pelo modelo de Langmuir foi de 313 mg. g⁻¹. Ordenou-se sua cinética de adsorção ao modelo de pseudo-segunda ordem, e a constante cinética de adsorção obtida por este autor foi de 0,065 g mg⁻¹ h⁻¹.

Já a magnetita é um tipo de minério com propriedades ferromagnéticas que a atribui características magnética. A magnetita possui uma série de vantagens, uma vez que remove grandes quantidades de material por adsorção no meio aquoso devido a sua extensa área de superfície e também por ser facilmente removida por filtração ou atração magnética, além de sua síntese ser de baixo custo. Desta forma, torna-se grande a aplicabilidade do uso da magnetita na descontaminação de águas e efluentes e também no tratamento de materiais radioativos.

Ao explorar as características magnéticas e adsorptivas dos óxidos de metais de transição nanoestruturados, pode-se obter materiais eficientes e de custo reduzido voltados para o tratamento de águas residuais. Um exemplo da aplicação de compostos magnéticos é a utilização do compósito magnetita na remoção de arsênio [40].

A síntese de diferentes tipos de nanopartículas de Fe₃O₄ e estudos de adsorção do corante rodamina B, indicam em seus resultados que a adsorção deste corante se encontra na ordem de 76 a 136 mg do corante por grama de adsorvente [41].

Assim, um híbrido de Fe₃O₄ e o OG podem adsorver diferentes materiais deste íon metálicos, fármacos e corantes. Isso aplica-se em efluentes industriais, estes possuem uma diversidade de contaminante que podem ser tratados por este híbrido devido a sua ampla faixa de compostos adsorvidos.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

Este trabalho visa a magnetização do óxido de grafeno em processo reacional de duas etapas, sendo a primeira etapa a síntese do óxido de grafeno, segunda a magnetização do óxido de grafeno de forma eficiente. A síntese do óxido de grafeno (OG) foi preparada por meio de uma modificação no método de Hummers (1958).

Iniciou-se o processo pesando-se o grafite (3,000g) e após transferiu a massa para um Becker de 250 mL. Com auxílio de uma proveta, adicionou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95% (100 mL) e deixou-se sob agitação magnética por 5 minutos, a 50 rpm, em banho de gelo. Após acrescentou-se permanganato de potássio (KMnO_4) (1,200 g), mantendo a temperatura entre 25 e 30 °C. Em seguida, a solução ficou em repouso por 24 horas. Durante 5 dias em um intervalo de 24 horas adicionou-se 1,200 g de KMnO_4 sob agitação magnética por 5 minutos, a 50 rpm.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (2 mL) foi adicionado a mistura no quinto dia, agitou-se por mais 5 minutos. A seguir, a amostra passou por centrifugação de 5 minutos a 2500 rpm e separou-se o sobrenadante do precipitado. O precipitado foi lavado três vezes com água destilada, centrifugado novamente e depois seco em uma estufa a 100°C.

Realizou-se o mesmo procedimento em duplicada com modificação após a lavagem do precipitado. Lavou-o com água destilada três vezes e centrifugou, na alteração o sobrenadante castanho claro foi lavado com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 5% (50mL) e centrifugado nas mesmas condições.

4.2 INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO

Para a magnetização do óxido de grafeno, em um béquer de 500 mL adicionou-se 250 mL de água MilliQ® previamente desoxigenada, 0,2000 g de OG, 2,0000 g de sulfato de ferro II e aproximadamente 9,0 mL de hidróxido de amônio (1 mol. L⁻¹) em pH 9 (Figura 6a). Após, a mistura foi submetida a irradiação ultrassônica por 120 minutos. Sequencialmente, aproximando-se um ímã ao béquer a mistura ficou retida no béquer, podendo ser lavada com metanol e acetona, sem perda de material. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 80°C durante 360 minutos para a evaporação dos solventes remanescentes e armazenada a temperatura ambiente por tempo indeterminado (Figura 6b). A quantidade de óxido de ferro incorporada ao óxido de grafeno (OG. Fe₃O₄) obtido no procedimento foi de aproximadamente 0,8 g, gerando uma proporção de 2:1 em relação ao OG.

a)



b)



Figura 6. Método da co-precipitação para obter a) OG e b) OG. Fe₃O₄.

4.3 EXPERIMENTOS DE REMOÇÃO DO CORANTE ERITROSINA USANDO OS ADORVENTES OG E OG. Fe₃O₄

Estudou-se a remoção do corante Eritrosina por meio da técnica de equilíbrio em batelada. Mediu-se a absorbância de cada solução antes e depois do processo de adsorção, sendo que a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg. g⁻¹) e a remoção (R(%)) foram calculadas pelas Equações 8 e 9, respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Equação 8}$$

$$R(\%) = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde C₀ e C_e são as concentrações iniciais e de equilíbrio, respectivamente, determinadas usando uma curva de calibração construída com diferentes soluções do corante. O volume da solução de corante é V (L) e a massa *m* do OG e do OG. Fe₃O₄ é dada em miligramas.

Com isso preparou-se uma solução de 500 mL de corante eritrosina a uma concentração 2,0.10⁻³ mol. L⁻¹. Em dez balões volumétricos realizou-se as respectivas diluições. Desta forma, obtiveram-se novas concentrações de 5,0.10⁻⁴, 6,0.10⁻⁴, 7,0.10⁻⁴, 8,0.10⁻⁴, 9,0.10⁻⁴, 1,0.10⁻³, 1,2.10⁻³, 1,4.10⁻³, 1,6.10⁻³ e 1,8.10⁻³ mol L⁻¹. Em seguida, adicionou-se em cada Erlenmeyer aproximadamente 0,0200 g de OG e 25 mL de solução do corante eritrosina, levou-se a agitação constante (100 rpm) por 24 h na temperatura de 30 °C. Após a agitação obteve-se os espectros de absorção em um espectrofotômetro Shimadzu UV8000 na faixa de 800nm a 400nm.

Para o OG. Fe₃O₄ o modo de preparação foi semelhante apenas se diferiu nas concentrações. Logo, preparou-se uma solução de 500 mL de corante eritrosina a uma concentração 9,0.10⁻⁵ mols. L⁻¹. Em dez balões volumétricos realizou-se as respectivas diluições. Desta forma, obtiveram-se novas concentrações de 2,0.10⁻⁵, 3,0.10⁻⁵, 3,5.10⁻⁵, 4,0.10⁻⁵, 4,5.10⁻⁵, 5,0.10⁻⁵, 5,5.10⁻⁵, 6,0.10⁻³, 7,0.10⁻³ e 8,0.10⁻³ mol L⁻¹.

4.6 CARACTERIZAÇÕES

As seguintes caracterizações foram realizadas nas mesmas condições para as amostras de grafite, OG, OG. Fe₃O₄ e eritrosina.

4.6.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Realizou-se as análises de FTIR a 25 °C, na região de 4000 a 550 cm⁻¹, com resolução 1 cm⁻¹ e 16 varreduras, utilizou-se espectrômetro Perkin-Elmer FTIR modelo Frontier e um acessório de ATR de diamante.

4.6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Verificou-se a determinação do grau de cristalinidade das amostras por meio da difração de raios-X com um difratômetro Bruker®, modelo D2 Phaser usando radiação Cu·K·α de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, com monocromador de grafite. Os dados foram coletados na faixa de 20 a 80 ° (2θ) com $\Delta(2\theta) = 0,02 \text{ °}$.

4.6.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Analisou-se a termogravimétrica em uma termobalança (Perkin Elmer, modelo STA 6000) sob fluxo de nitrogênio (N₂). Aqueceu-se a massa inicial de 7,664 mg em uma temperatura de 30 °C a 900 °C a uma taxa de 10 °C·min⁻¹ com fluxo do gás de 10 mL·min⁻¹.

4.6.4 ANÁLISE DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Utilizou-se na análise de DSC um equipamento Shimadzu DSC-60, com massa aproximada de 5,45 mg das amostras, com aquecimento de 25 a 500 °C, a uma taxa de 10 °C·min⁻¹ sob fluxo de nitrogênio a 20 mL·min⁻¹.

4.6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A estrutura e a uniformidade dos materiais foram observadas pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (VEGA3TM da marca TESCAN). Acondicionou-se as amostras em fitas adesivas dupla face de carbono e fixadas em um suporte. Posteriormente, metalizou-se com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm utilizando-se um metalizador.

4.6.6 FISSISORÇÃO DE NITROGÊNIO

Realizou-se a determinação de área superficial por meio do método Brunauer–Emmett–Teller (BET) com um instrumento Micromeritics® modelo TRISTAR II 3020 empregou-se 3 h de degaseificação sob temperatura de 200 °C e acumulação de 34 pontos para cada isoterma de adsorção de nitrogênio.

4.6.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para a obtenção dos dados cinéticos e do tempo de equilíbrio de adsorção utilizou-se um aparato conforme mostra a Figura 7. Realizou-se o experimento em temperatura de 25 °C e agitação de 300 rpm, adicionou-se a mesma massa de 0,0200 g para o OG e OG. Fe₃O₄, ambos com 20 mL de solução do corante Eritrosina com concentrações de 1,20.10⁻³ e 1,30.10⁻⁴ mol. L⁻¹, respectivamente.

Após tempos pré-determinados, alíquotas eram retiradas para obter a absorbância das soluções. Para o OG a alíquota apresentava partículas dispersas do material na cubeta, esse fato implicou no aumento da linha base durante o processo de leitura no espectrofotômetro. Já para o OG. Fe₃O₄ devido a magnetização do material, utilizou-se o ímã de neodímio para atrair as partículas dispersas em solução e retirar a alíquota com o mínimo de partículas possíveis. Em seguida, devolvia-se a alíquota das soluções nos seus respectivos béqueres.

Ajustou-se os dados obtidos aos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula.

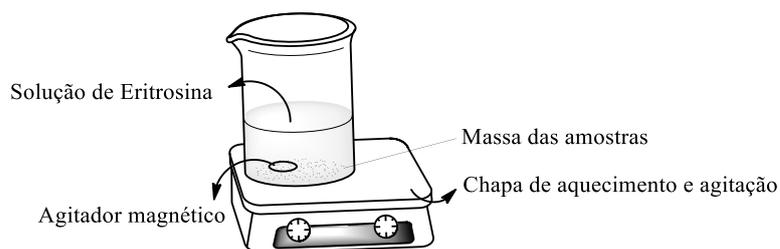


Figura 7. Aparato utilizado para realizar o estudo do tempo de equilíbrio.

Fonte: autor, 2020.

4.6.8 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

Realizou-se a determinação do pH_{pcz} com uma solução de cloreto de potássio (KCl) 0,5 mol·L⁻¹. Utilizou-se 6 recipientes de 20 mL, para adicionar solução de KCl. A massa para os adsorventes foram 0,0200 g. Logo, foram 6 frascos utilizados para a massa de OG e OG. Fe₃O₄. Os valores de pH dos frascos foram ajustados em pHs 2,3, 4, 8, 9 e 10 com HCl e NaOH 0,01 e 0,001 mol. L⁻¹, respectivamente. Operou-se em um pHmetro da BEL Engineering (modelo W3B). Deixou-se as amostras em agitador orbital (Incubadora Shaker, modelo New Lab) a 100 rpm em temperatura de 25 °C durante 24 h. Depois desse período, determinou-se o pH de cada frasco.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

O grafite em pó foi modificado para OG devido a reação de oxidação que ocorreu com a presença dos reagentes oxidantes. Com a síntese houve alteração parcial da hibridação dos átomos de carbono oxidados, de sp^2 (planar) para sp^3 (tetraédrica), além de alterações com a presença de grupos como hidroxila e epóxi, os quais foram observados no OG por meio das caracterizações.

Esses grupos funcionais ficam entre as camadas do grafite, e proporcionam um distanciamento entre as camadas, assim produzem o óxido de grafeno [60]. Logo, esses grupos intercalados são responsáveis pela quebra das ligações de Van Der Waals e o efeito mais visível da oxidação mediante a formação de folhas do óxido (Figura 8).



Figura 8. Folhas de óxido de grafeno sintetizados.

A formação de grupos oxigenados sobre a superfície das folhas de carbonos faz com que algumas propriedades físico-químicas como solubilidade, empacotamento molecular e interação adsorptiva sejam melhoradas. Portanto, foram feitas caracterizações do material sintetizado.

5.2 INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO NO ÓXIDO DE GRAFENO

Por meio da aplicação de um campo magnético observou-se o movimento das partículas sólidas em meio aquoso na direção ao campo, sendo está uma das propriedades dos materiais ferromagnéticos. O ímã de neodímio induziu formação de estruturas em forma de agulha. A formação dessas “pontas” pode ser explicada, devido ao campo magnético do ímã,organizar as partículas metálicas das amostras, deixando-as enfileiradas conforme a direção linhas de campo magnético.

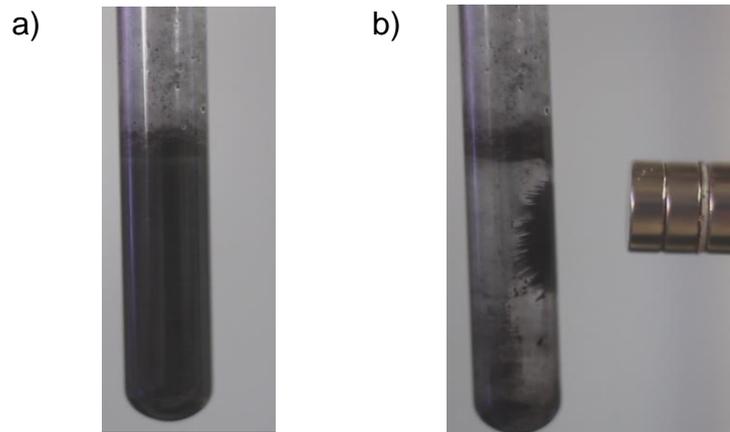


Figura 9. a) dispersão do OG. Fe_3O_4 em meio aquoso b) atração do OG. Fe_3O_4 pelo ímã.

Ao aplicar campo magnético por meio do ímã sobre a suspensão houve separação imediata do óxido de ferro incorporado ao óxido de grafeno da solução aquosa conforme ilustrado na Figura 9b. Logo essas características qualitativas sugerem que a síntese do OG. Fe_3O_4 foi eficaz. Portanto, essas nanopartículas de óxido de ferro magnético produzidas foram incorporadas ao OG por ligações Fe-O-C semelhantes ao observado na Figura 10 [45-47].

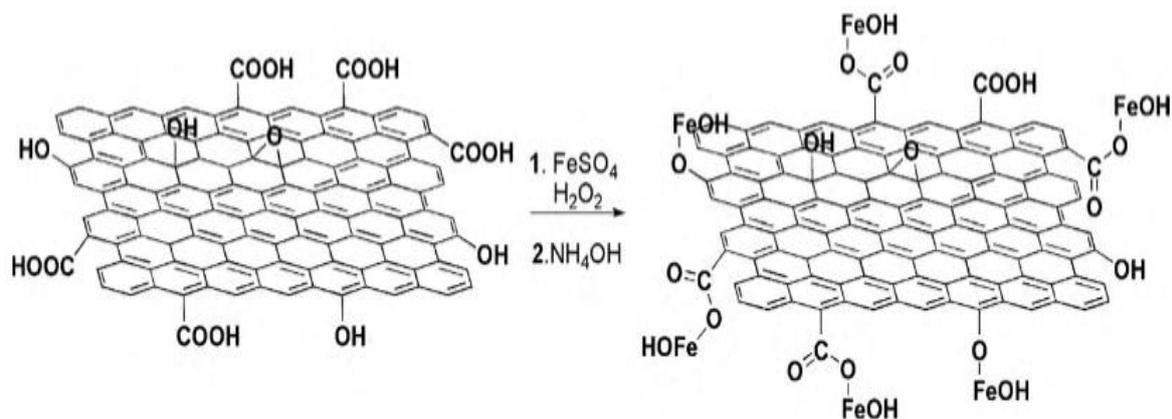


Figura 10. Ilustração do processo de ligação dos átomos para formar óxido de ferro incorporado ao óxido de grafeno [30].

5.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Com o propósito de obter conhecimento das estruturas moleculares das amostras, e empregou-se o FTIR para identificar os compostos presentes no OG e OG. Fe_3O_4 como mostra na Figura 11a e 11b, respectivamente.

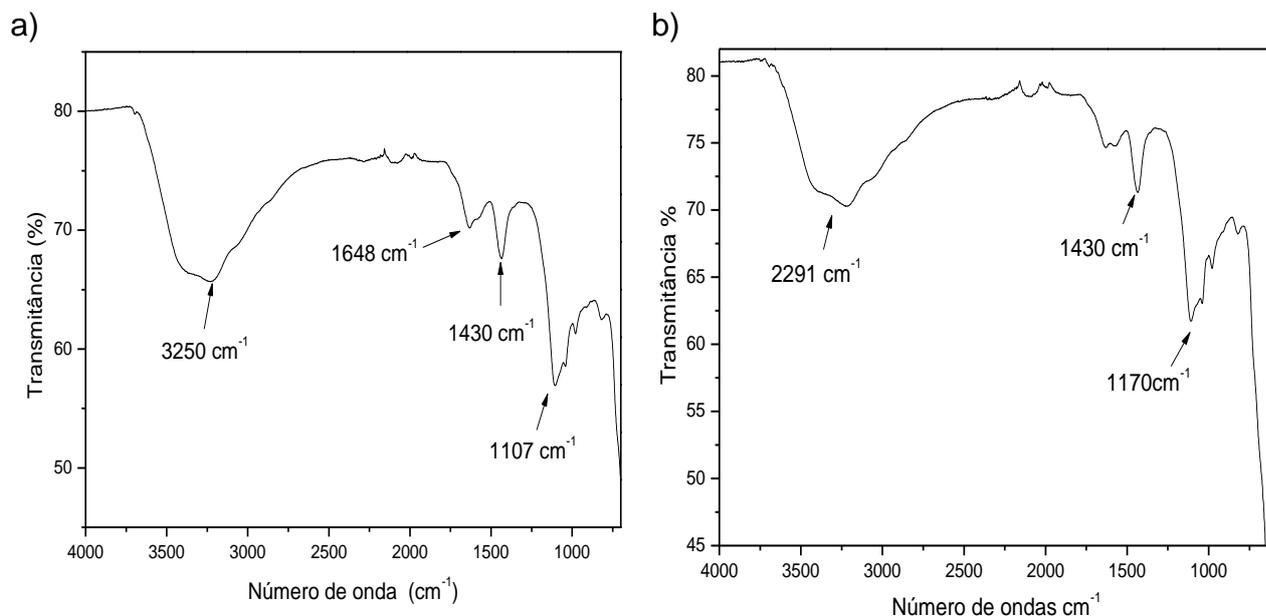


Figura 11. Espectros vibracionais na região do infravermelho a) OG e b) OG. Fe₃O₄.

Devido a estrutura do grafite ser constituída de carbonos adjacentes, ele possui ligação covalente apolar com interações de Van Der Waals entre as folhas. De acordo com o espectro do infravermelho obtido por meio da oxidação observar-se as bandas que caracterizam esses grupos funcionais.

Na figura 11a, uma banda em 3250 cm⁻¹ refere-se à deformação axial do grupo hidroxila e mostra a presença do grupo -OH nas superfícies do nanomaterial. A frequência de estiramento da ligação dupla carbono-oxigênio (C=O) apresenta um pico em 1648 cm⁻¹ e indica a existência dos ácidos carboxílicos e das bandas que aparecem entre 1430 cm⁻¹ relacionam-se ao estiramento ou deformação axial das ligações C=C e 1107 cm⁻¹ refere-se a grupos epóxis [48]

De acordo com as bandas presente no OG. Fe₃O₄ na Figura 11b observa-se uma correspondência entre as bandas deste com as do OG (Figura 11a). Em 2291 cm⁻¹ refere-se à deformação axial do grupo hidroxila e mostra a presença do grupo -OH nas superfícies do nanomaterial Já as bandas que deveriam aparecer em 650 e 580 cm⁻¹ seriam correspondentes as vibrações de estiramento Fe-O do grupo Fe₃O₄ (Figura 11b) que foram incorporados ao OG [49]. No entanto, não se observou essas bandas devido ao limite imposto pelo ATR.

A diminuição da intensidade da banda em 1430 e 1170 cm⁻¹ sugere que a ligação do OG. Fe₃O₄ ocorre por meio de interações com os grupos epóxi [50].

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

5.4.1 GRAFITE, ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE FERRO INCORPORADO AO ÓXIDO DE GRAFENO

A reação de oxidação do grafeno pode ser verificada por meio do aparecimento de uma banda amorfa em torno de $26,19^\circ$ (Figura 12b), típico do OG e não existente no grafite (Figura 12a). O pico associado $26,51^\circ$ passa por uma redução de intensidade e uma aumento na largura da banda, com isso indica uma redução do tamanho do cristalito.

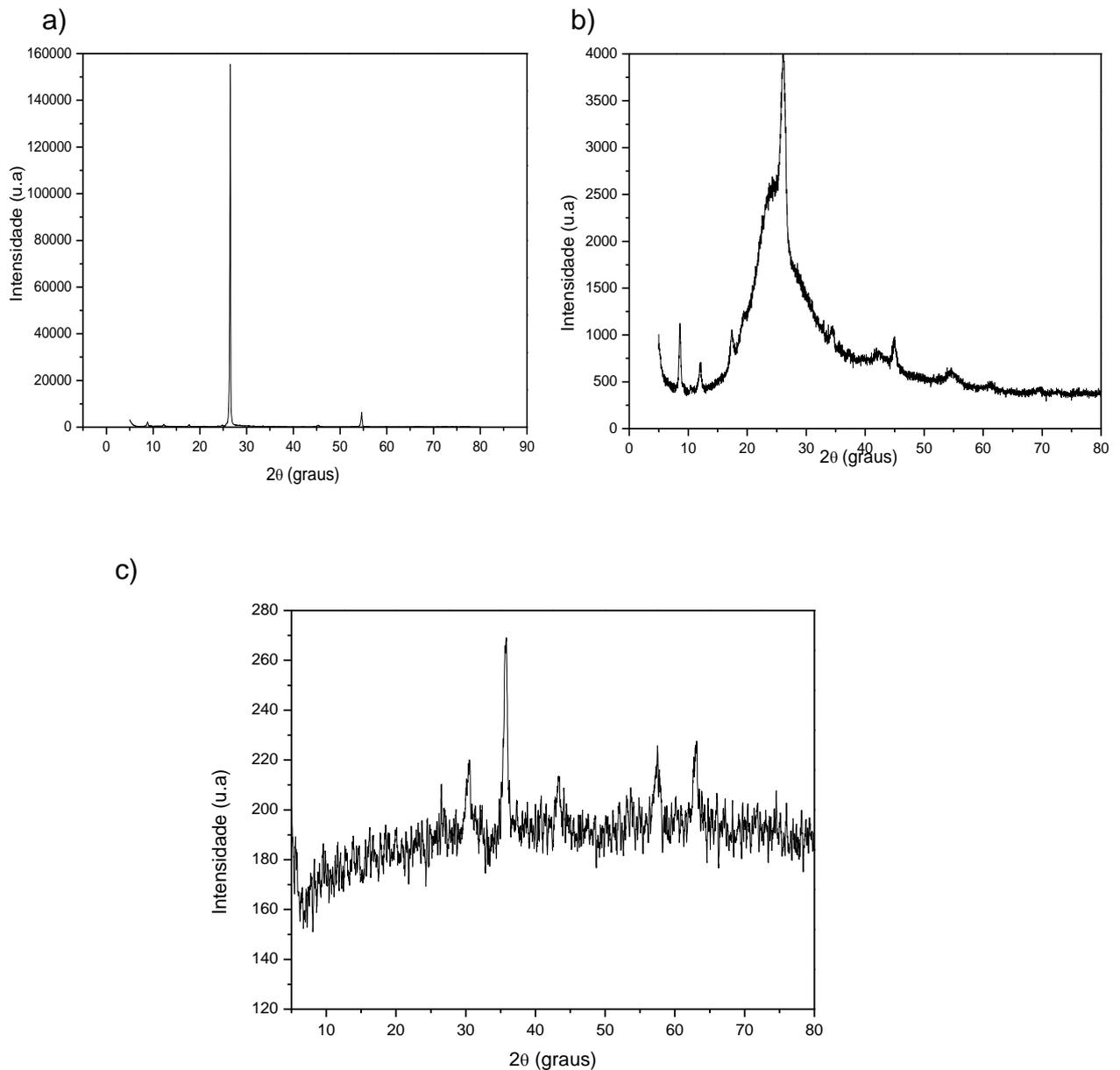


Figura 12. Análise de DRX; a) Grafite, b) OG e c) OG. Fe_3O_4

Na Figura 12b o pico em $26,19^\circ$ sugere a oxidação da estrutura gráfrica, pois não foi suficiente para oxidar 100% das camadas quando comparado com o difratograma do grafite em que apresentou pico intenso e com uma organização cristalina centrada em $26,51^\circ$ na Figura 12a [43]. O pico referente a $8,66^\circ$ na Figura 12a é característico de distâncias interplanares da ordem de 0,8 nm, esta distância é superior à separação das folhas de grafeno em grafite 0,34 nm [44]. Portanto, sugere-se uma separação das folhas associada a formação de ácido carboxílico, grupos fenólicos e hidroxila entre as camadas gráficas durante o processo de oxidação.

Quimicamente o grafite e o grafeno são similares, mas OG diferencia-se com seus grupos funcionais de álcool, cetônicos e ácidos orgânicos. Ao invés de manter uma estrutura de lâminas empilhadas, o óxido de grafeno esfoliado encontra-se em poucas camadas de lâminas [44].

No difratograma apresentado na Figura 12a observa-se a redução do pico $26,51^\circ$, e indica uma existência da estrutura visualizada OG puro, entretanto, picos em $30,52$; $35,77$; $43,39$ e $57,51^\circ$ são associados ao óxido de ferro (Figura 12c). [45].

Portanto, ao aferir a Figura 12b com Figura 12c observa-se que após obtenção do OG. Fe_3O_4 a amostra tornou-se mais cristalina. Portanto, pode haver duas razões para poucos picos de carbono serem observados. Primeiro a presença de magnetita reduz a agregação de folhas de grafeno, o que resulta em monocamadas de grafeno, e leva a picos mais fracos de carbono. Em segunda observa-se os sinais dos óxidos de ferro que sobrepõe o pico do óxido grafeno [46].

5.4.2 ERITROSINA E ÓXIDO DE GRAFENO COMO ADSORVENTE DO CORANTE

Na figura 13a observa-se picos largas correspondente a estrutura amorfa em torno de 20° a 50°, com dois picos estreitos e intenso em 19,1 e 22,9°. Após a adsorção da eritrosina sobre o óxido de grafeno o difratograma (Figura 13b) apresentou um pico a mais que a substância pura, em 24,38°,isso indica a incorporação do corante sobre o óxido. Na Figura 12b o pico de 26,19 ° é característico do adsorvente e o mesmo se destaca na Figura 13b em aproximadamente 26, 65°.

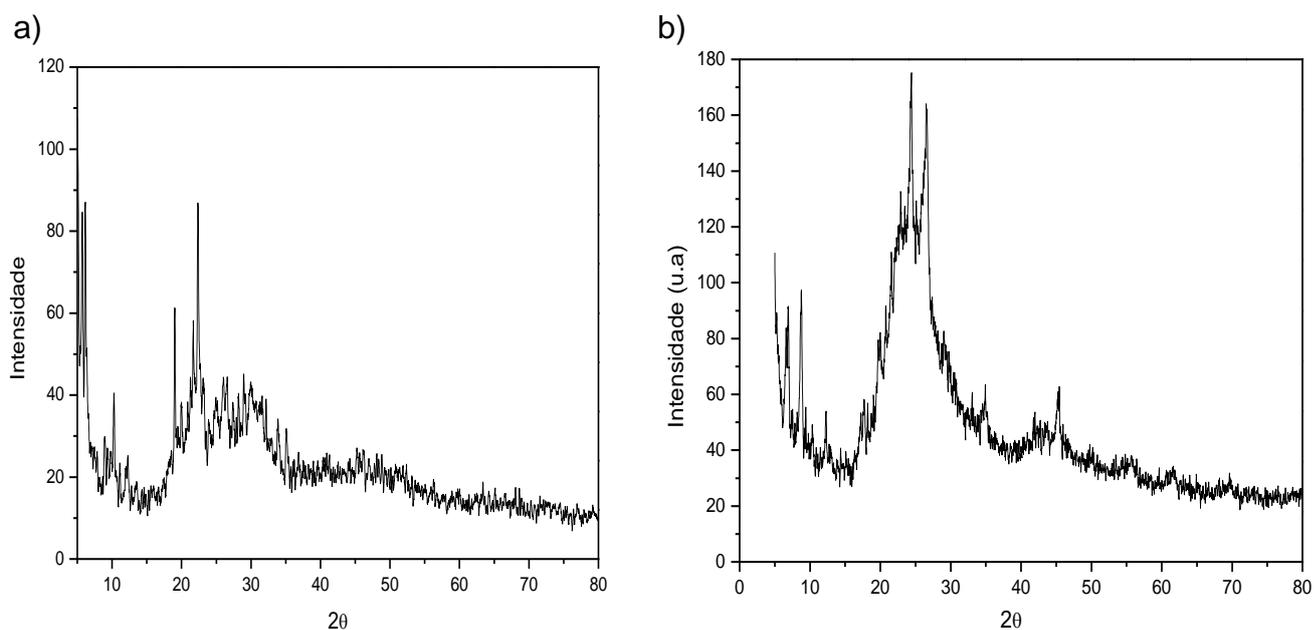


Figura 13. Análise de DRX a) eritrosina e b) OG com eritrosina.

A estrutura do corante (Figura 4) indica que este possui grupos funcionais oxigenados, íons sódio e haletos orgânicos, isso pode fornecer condições favoráveis para a possível interação com a superfície.

5.5 ANÁLISE DE TGA E DSC

De acordo com as variações térmicas da amostra de óxido de grafeno observou-se no TGA (Figura 14) a temperatura que as amostras iniciam a decomposição e evaporação e no DSC (Figura 15) os possíveis eventos endotérmicos e exotérmicos associados com perda de massa e transição de fase da amostra.

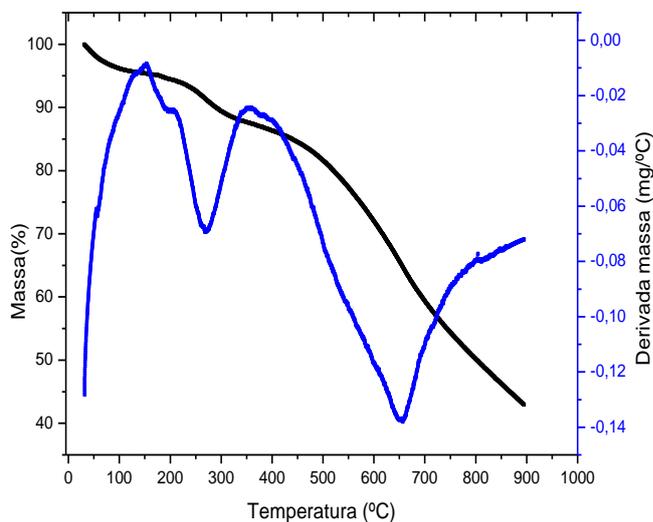


Figura 14. Curva de TGA do OG.

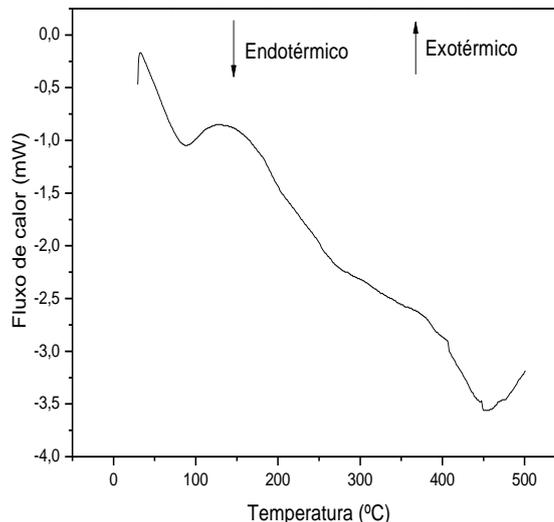


Figura 15. Curva de DSC do OG.

A curva de TGA do OG mostra a perda inicial de massa em torno de 30 a 140° C, devido à evaporação das moléculas de água adsorvidas na superfície e a lenta decomposição do óxido de grafeno. Outra perda de massa (6,5 %) do óxido apareceu a 220 e 360 °C, com pico da derivada em 270 °C, devido a pirólise das folhas sintetizadas, por meio de uma reação endotérmica. Essas características correspondem à decomposição de grupos de oxigênio presentes no OG em que se decomuseram em dióxido de carbono. Outras perdas de massa ocorrem em torno de 600–900 °C após o OG alcançar seu ponto de deflagração e o sólido é decomposto em uma fuligem de carbono.

Similar ao analisado no TGA, o termograma de DSC mostrado na Figura 15 apresenta um processo endotérmico que ocorre até 120°C, nesta faixa de temperatura há uma perda de massa no TGA (Figura 14) de cerca de 5%, assim, este evento térmico está associado à evaporação de água. Para temperaturas superiores à 150 °C acontece processos endotérmicos associados a perda de massa no TGA (cerca de 10%), assim, grupos fortemente ligados na superfície (oxigênio lábeis) podem liberar-se do OG. Para temperatura acima de 450 °C inicia-se um processo exotérmico associado à degradação térmica do óxido de grafeno.

De acordo com as variações térmicas a qual a amostra de OG. Fe₃O₄ foi apresentada, analisou-se o TGA (Figura 16) e o DSC (Figura 17).

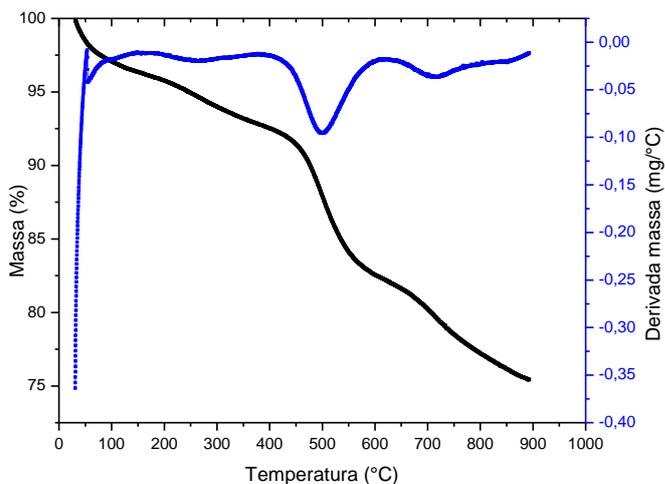


Figura 16. Análise termogravimétrica OG. Fe₃O₄.

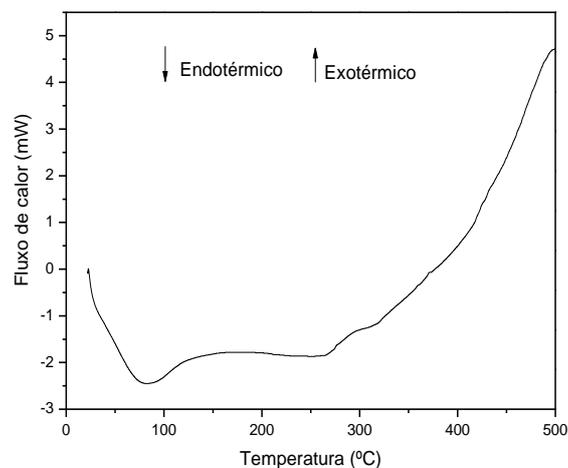


Figura 17. Curva de calorimetria exploratória diferencial OG. Fe₃O₄.

Na curva de TGA uma porcentagem da massa de OG. Fe₃O₄ é perdida a 83 °C, isso atribui-se à remoção de água adsorvida com um sinal endotérmico. A partir de 150°C observa-se uma perda de massa contínua sem a formação de ombros, mesmo em temperaturas moderadas a superfície perde massa de forma constante. Com isso, a quantidade de massa torna-se inferior ao observado no OG, isso indica que os grupos lábeis estão com uma proporção menor quando incorporado o OG. Fe₃O₄. Entretanto, de uma forma geral o perfil de perda de massa se manteve igual ao do óxido de grafeno puro [52].

Semelhante ao analisado no TGA, o termograma de DSC na Figura 17 apresenta em 83 °C perda de água, nessa temperatura há decréscimo da massa, logo este fato associa-se a evaporação da água. Para temperaturas superiores à 250 °C acontece processos exotérmicos associados a perda de massa no TGA, isso caracteriza a estabilidade do OG. Fe₃O₄ de acordo com a degradação que acontece. O evento exotérmico que ocorre em cerca de 450 °C na amostra de OG. Já para a amostra onde se incorporou óxido de ferro (300 °C), a temperatura foi menor, isso indica que o óxido de ferro catalisa a reação de degradação da superfície de óxido de grafeno.

5.6 ANÁLISE FISSISORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET) DO GRAFITE, GRAFENO E DO ÓXIDO DE GRAFENO COM HCl

A partir da análise de fissisorção de nitrogênio, obteve-se a caracterização textural para o grafite, OG e OG/HCl, apresentadas na Tabela 1. Essa demonstra que o material utilizado como adsorvente apresenta propriedade microporosa como determinado pelo diâmetro médio dos poros. De acordo com a literatura materiais microporosos possuem diâmetro inferior a 2 nm.

Tabela 1. Análise de adsorção de nitrogênio de alguns materiais carbonáceos.

Material	Área superficial BET (m^2g^{-1})	Diâmetro médio do poro BJH (nm)	Volume total do poro BJH (cm^3g^{-1})	Tipo do carvão
Grafite	5,573	1,614	0,01	microporoso
OG	45,85	1,804	0,08	microporoso
OG/HCl	32,23	1,831	0,06	microporoso

A análise BET do grafite mostrou que a área superficial de $5,573 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ tem menor valor que os outros materiais carbonáceos. A distribuição do tamanho dos poros do grafite corresponde a 1,614 nm de diâmetro, valor inferior aos demais materiais. O volume total do poro do grafite também é significativamente menor em relação ao OG e o OG/HCl. Entretanto, ao comparar o OG e OG/HCl percebe-se que alteração não é tão acentuada quanto ao observado para o grafite.

Verificou-se que o método da síntese de Hummers para os óxidos foi eficaz, visto que proporcionou melhoria da superfície em virtude dos poros cujo apresentavam bons diâmetros.

Uma das propriedades do grafite é proporcionar interações entre suas camadas. Estas foram alteradas na síntese realizada. As alterações foram provenientes do ácido sulfúrico e permanganato, agentes oxidantes do método aplicado. As ligações químicas formadas com o carbono alteraram as interações de Van Der Waals entre as folhas de grafite, que compõe a rede hexagonal, alterando suas dimensões e variando o tamanho e números de moléculas que são inseridas entre estes planos [18].

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AS AMOSTRA DE GRAFITE E ÓXIDO DE GRAFENO

Ao visar a obtenção do OG, avaliou-se a alteração morfológica ao introduzir grupos funcionais oxigenados na estrutura do grafite. As imagens de MEV do grafite e OG podem ser observadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

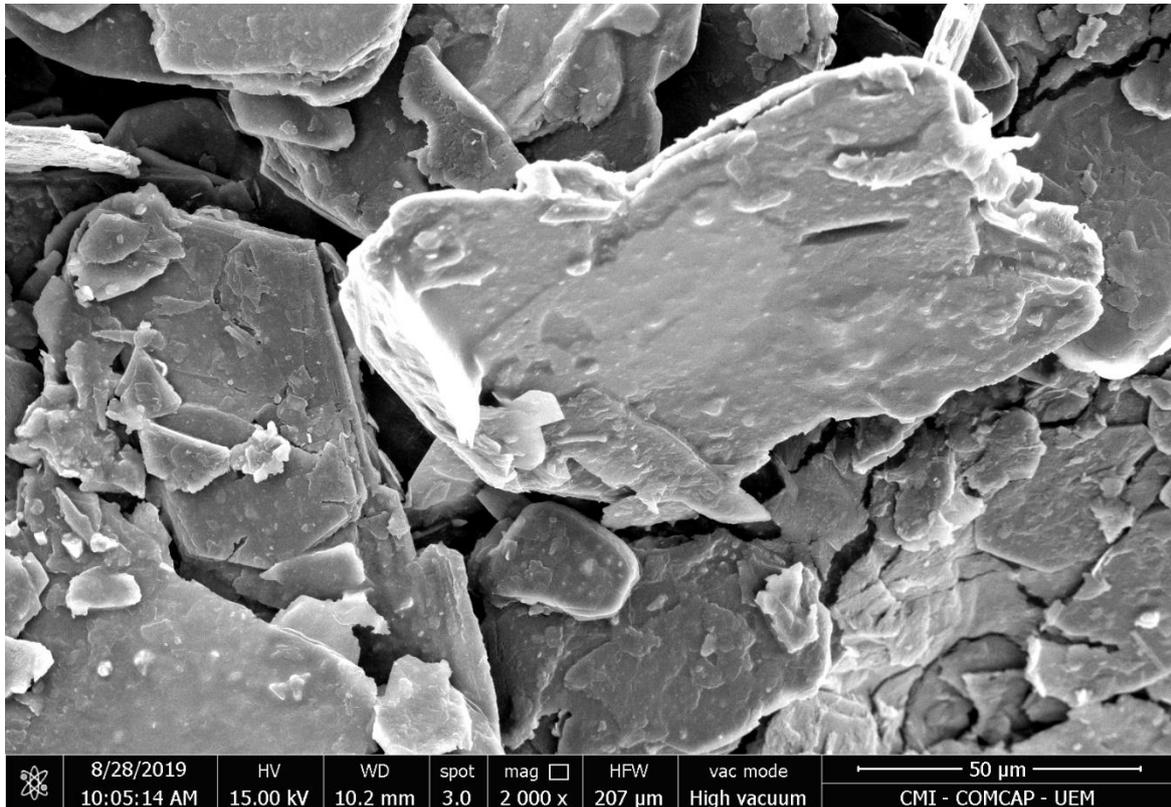


Figura 18. Imagem da morfologia do grafite ampliação de 2000x.

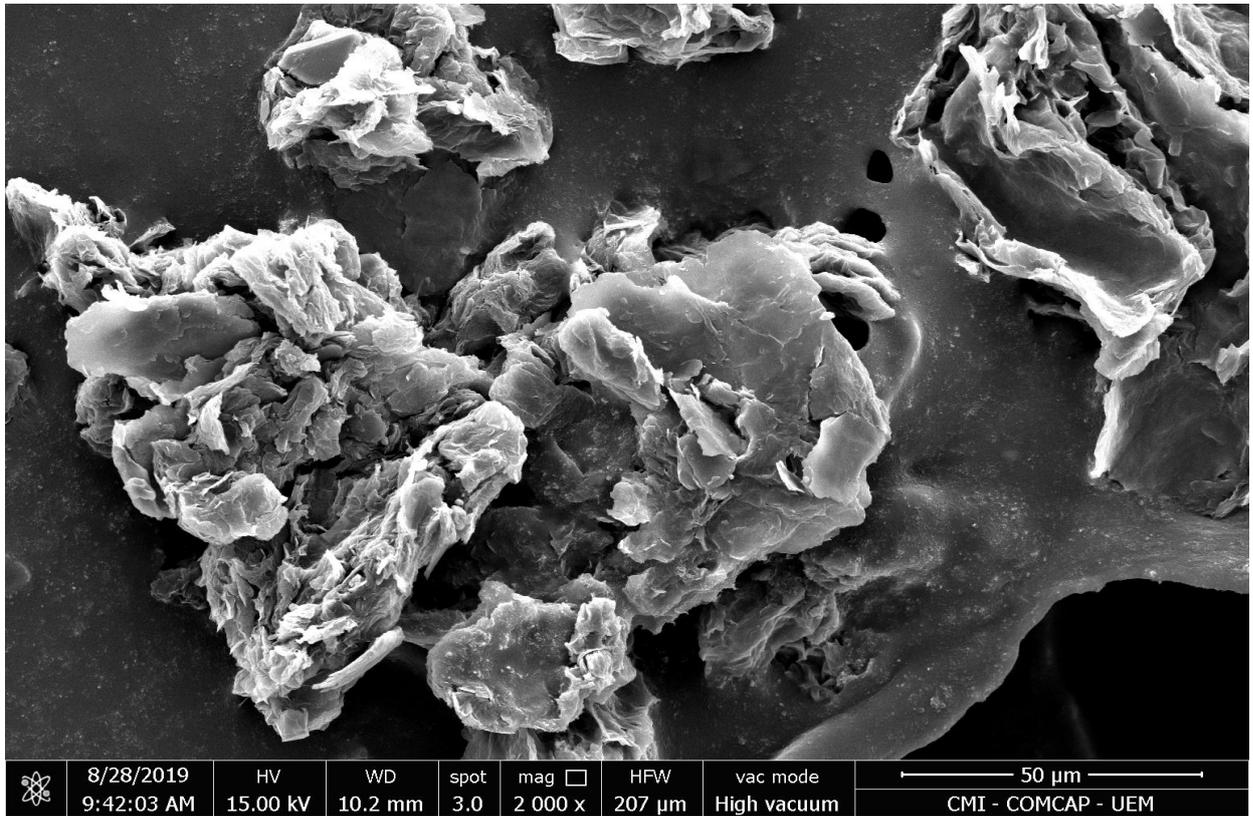


Figura 19. Imagem da morfológica e do OG ampliação de 2000x.

No grafite (Figura 18) a imagem fornece um aspecto de placas que confere um formato de degraus no material. No OG estas placas não são visualizadas, mas sim, um aspecto de folhas com várias dobras.

A morfologia das imagens de MEV do grafite mostra-se em folhas, pois após a reação de oxidação o óxido de grafeno formar um material com maior área superficial, demonstram folhas onduladas e amassadas. Logo, a presença de texturas irregulares pode ser visualizada em todas as imagens pois, confirmam uma característica morfológica típica para este material [60].

5. 8 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

As Figuras 28 e 29 representam as variações de pHs ao adicionar os adsorventes estudados, o ponto onde a variação do pH que se torna nulo é conhecido com pH_{PCZ}, ou seja, o pH onde a carga da superfície é nula. Por estes valores o pH_{PCZ} do óxido grafeno é 5,24 (Figura 28) e do óxido de ferro incorporado ao óxido de grafeno é 2,80 (Figura 29).

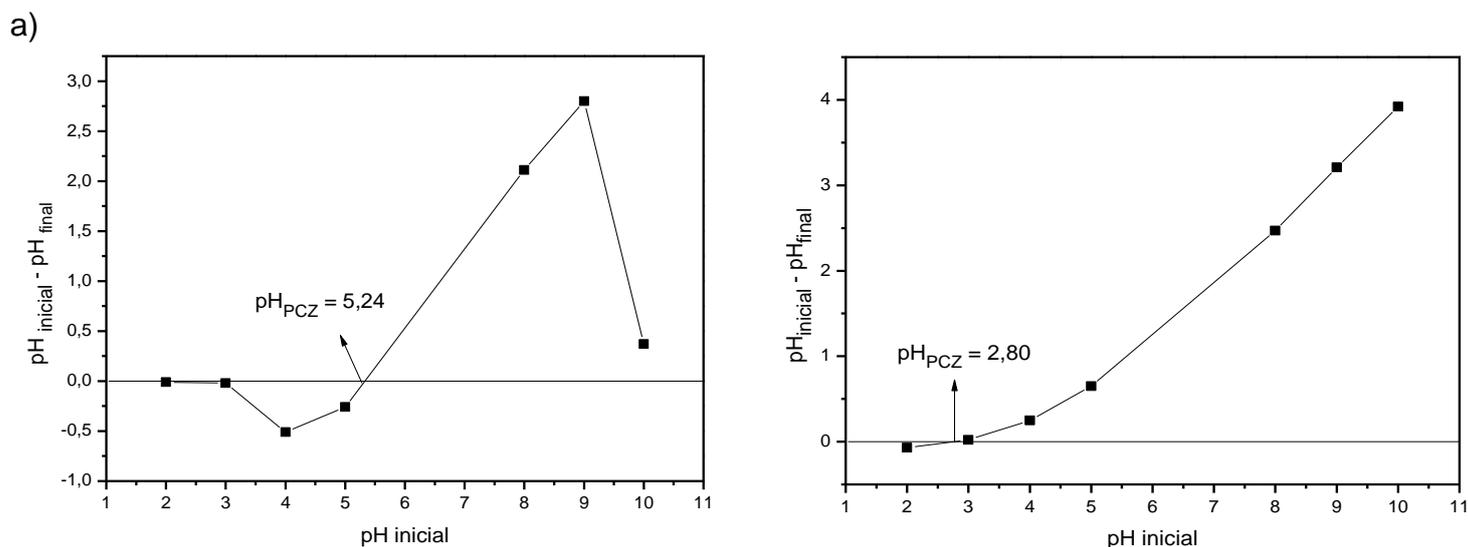


Figura 20. Determinação de pH_{PCZ} a) OG e b) OG. Fe₃O₄.

Os resultados do pH_{PCZ} para os adsorventes estudados indicam uma maior eficiência de adsorção para o OG em pH próximo do neutro e para o OG. Fe₃O₄ em pH ácido. Estes resultados indicam que para corantes aniônicos o OG em pH próximo a 6 terá uma eficiência maior que a do OG. Fe₃O₄.

Logo, corantes aniônicos, como a eritrosina, são bem adsorvidos pelo OG abaixo do pH_{PCZ} desta substância. Com isso, os resultados da Figura 20a indicam uma superfície carregada negativamente com condição favorável para a adsorção [67].

Na Figura 20b OG. Fe₃O₄, pode ser explicada pelo fato da superfície do adsorvente apresentar-se com cargas negativas no pH de estudo, isso dificulta a adsorção [66].

5.9 ESTUDO DE ADSORÇÃO

5.9.1 ESTUDO CINÉTICO PARA O ÓXIDO DE GRAFENO

Realizou-se o estudo cinético para conhecer o tempo necessário em que o adsorvente precisa ficar em contato com o adsorvato, a partir desse estudo são obtidas informações, como o mecanismo de adsorção [1]. Dessa forma, a Figura 21 apresenta dados da adsorção do corante Eritrosina com o adsorvente OG em função do tempo de contato.

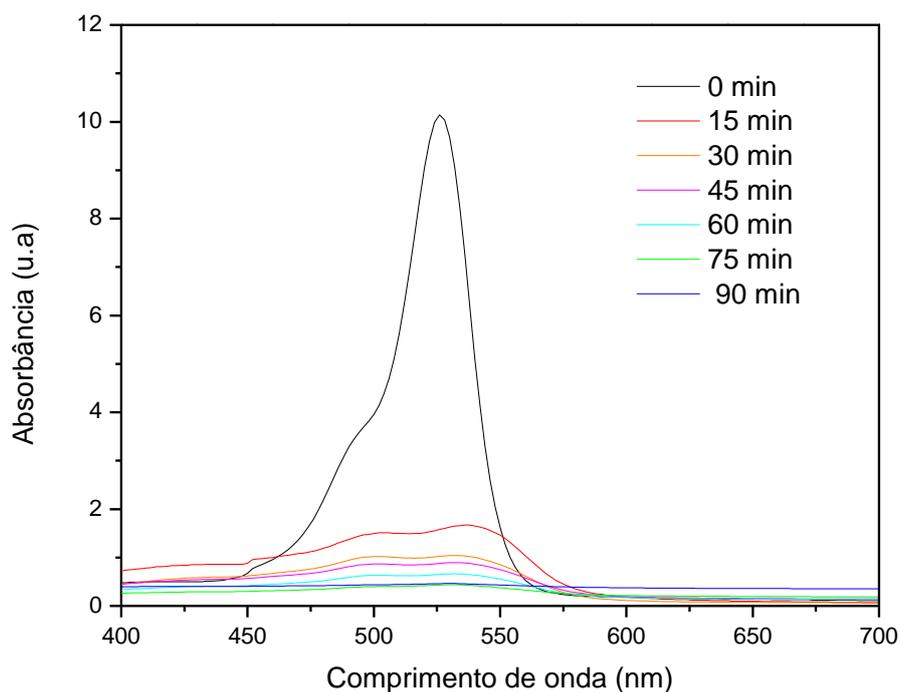


Figura 21. Absorbância da eritrosina com OG para o estudo cinético..

A diferença entre a concentração inicial da Eritrosina e a obtida após a adsorção, fornece a quantidade de corante adsorvida, essa quantidade permite avaliar o modelo cinético de adsorção. Com isso, a variação da absorbância de uma solução de eritrosina em função do tempo é mostrada na Figura 22 como o ajuste de adsorção ao modelo de cinético [52].

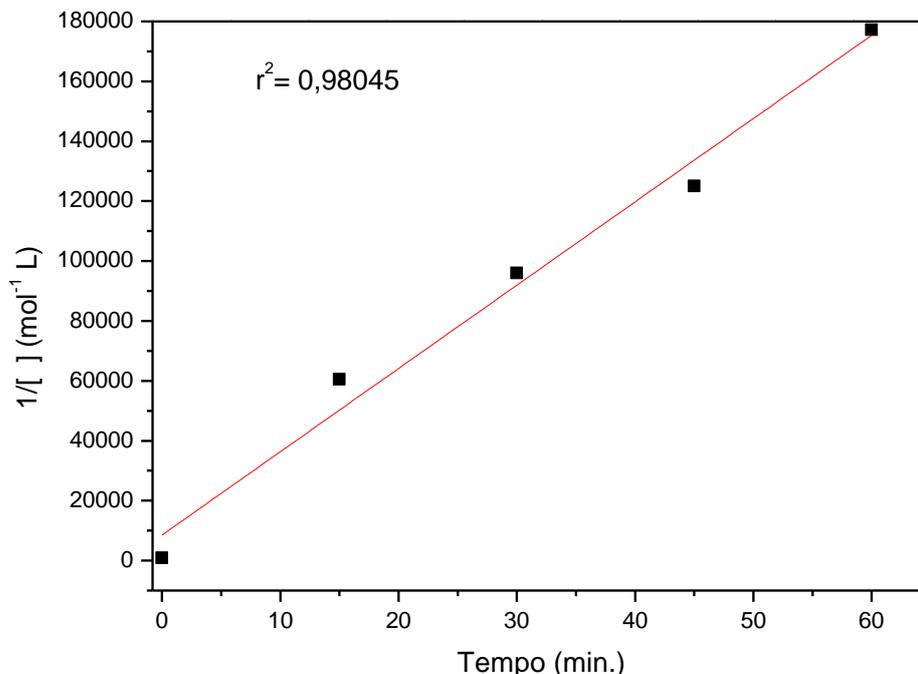


Figura 22. Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo segunda ordem.

Ao considerar a concentração de $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ em contato com o adsorvente OG e a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, aplicou-se os ajustes matemáticos para modelos de pseudo primeira e segunda ordem. Obteve-se o modelo de pseudo segunda ordem (Figura 22) com o melhor ajuste. Os parâmetros das regressões lineares são $R^2 = 0,9805$ e a constante cinética foi de $2.781 \pm 196 \text{ mol}^{-1} \text{ L min.}^{-1}$.

A remoção do corante em solução aumentou com o tempo de contato com o adsorvente até atingir o equilíbrio, próximo aos 90 minutos. Com esse tempo o processo apresentou uma eficiência de remoção superior a 99%, isso indica que este processo é orientado por interações químicas, como as ligações de hidrogênio e interações iônica [57].

Além disso, a remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são indicações que o adsorvente é eficiente e também possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico.

5.9.2 ESTUDO CINÉTICO PARA ÓXIDO DE FERRO INCORPORADO AO ÓXIDO DE GRAFENO

Na Figura 23 observa-se os espectros de absorção para a solução do corante na presença do OG-Fe₃O₄ em diferentes tempos de adsorção e na Figura 24 tem se os resultados ajustados a uma cinética de pseudo segunda ordem. Os parâmetros ajustados na regressão linear foi $R^2 = 0,8028$ e a constante cinética de $7,2 \pm 1,6 \text{ mol}^{-1} \text{ L min.}^{-1}$.

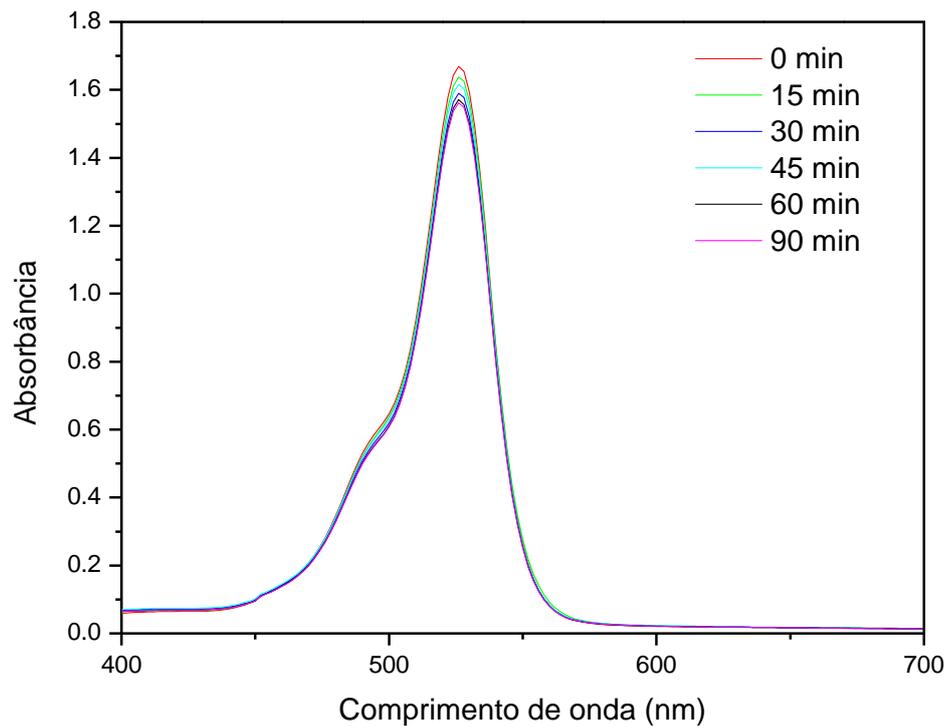


Figura 23. Absorbância da eritrosina com OG. Fe₃O₄ para o estudo cinético.

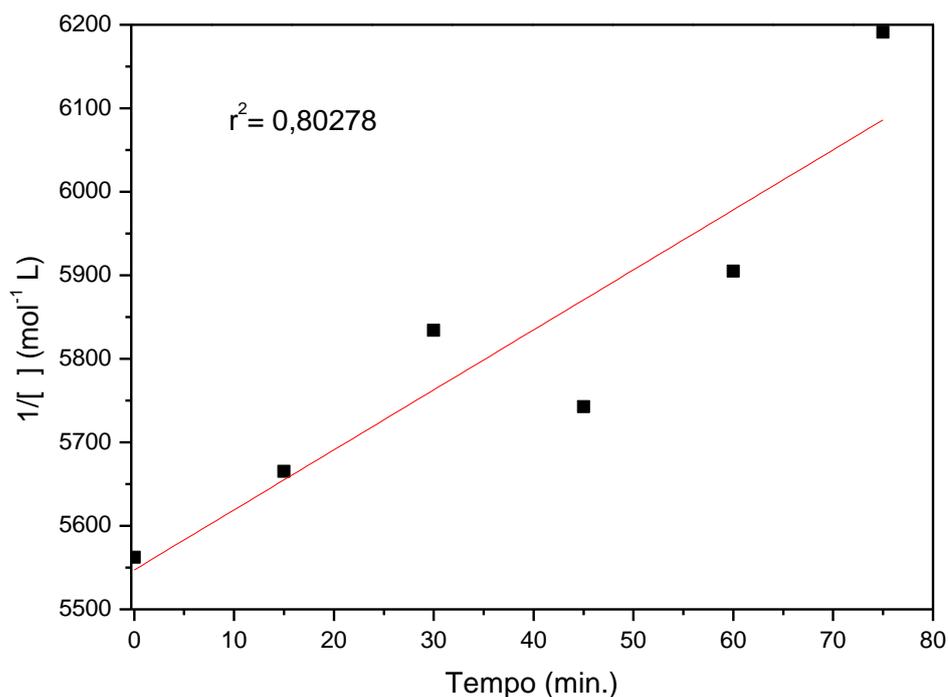


Figura 24. Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo segunda ordem.

A concentração do corante foi $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ para o estudo cinético com adsorvente OG- Fe_3O_4 . Com isso, ao aferir os ajustes matemáticos das Figuras 23 e 24 observa-se que ambas possuem o modelo de pseudo segunda ordem como melhor ajuste.

Com isso, a diferença de valores dos parâmetros entre os dois adsorventes podem ser justificadas pelo fato do modelo de pseudo segunda ordem assumir que a adsorção ocorra com o transporte de moléculas do soluto da solução para a superfície das partículas adsorventes[61].

Neste caso, como mostra o ajuste linear, na Figura 22, o OG exibiu uma adsorção mais rápida, isso indica que este possui cavidades mais acessíveis. Desse modo, o aumento na quantidade adsorvida pelo OG resultou em uma incorporação maior do corante eritrosina, isso se deve ao fato da superfície do OG estar disponíveis para a superfície do corante ânionico.

5.9.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO PARA O ÓXIDO DE GRAFENO

Os espectros das soluções sem e com adsorvente são mostrados na Figura 25 e 26, respectivamente. Não se observa alteração na forma dos espectros e posição do máximo de adsorção, isso indica que a espécie em solução é a mesma observada na Figura 25. Em relação a solução mais concentrada observou-se uma redução de 42,9% na intensidade de absorção com a adição do adsorvente, logo o sólido OG sintetizado possui características adsortivas.

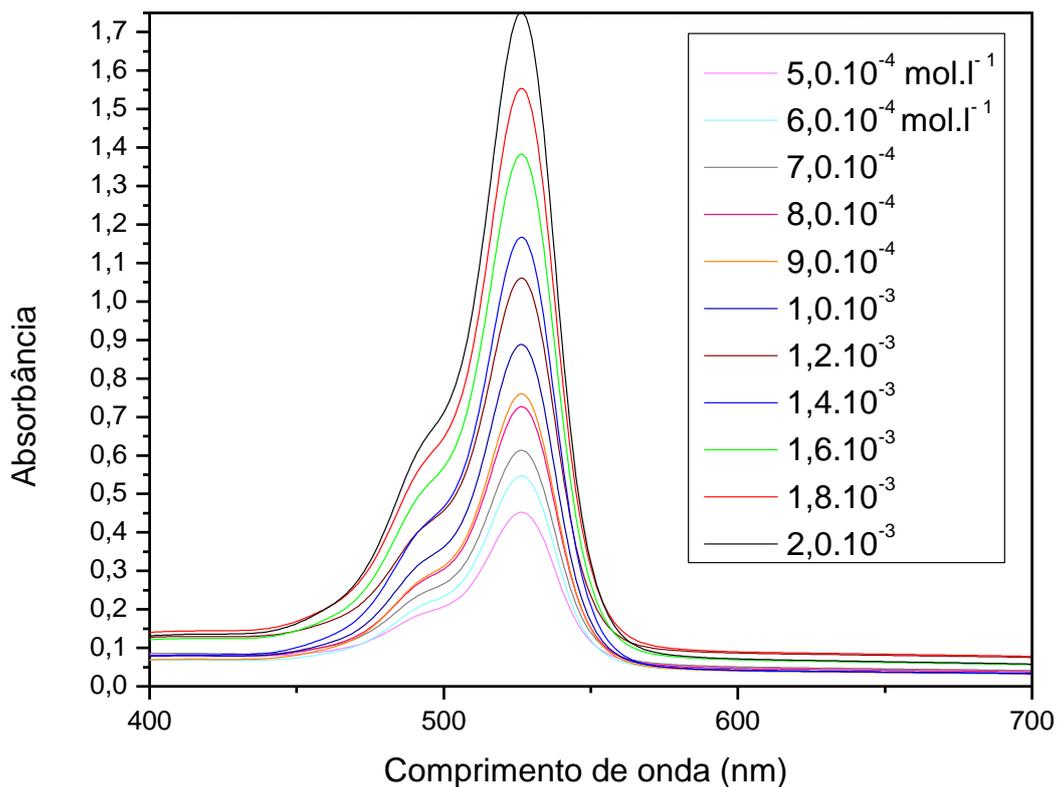


Figura 25. Absorbância da eritrosina sem OG.

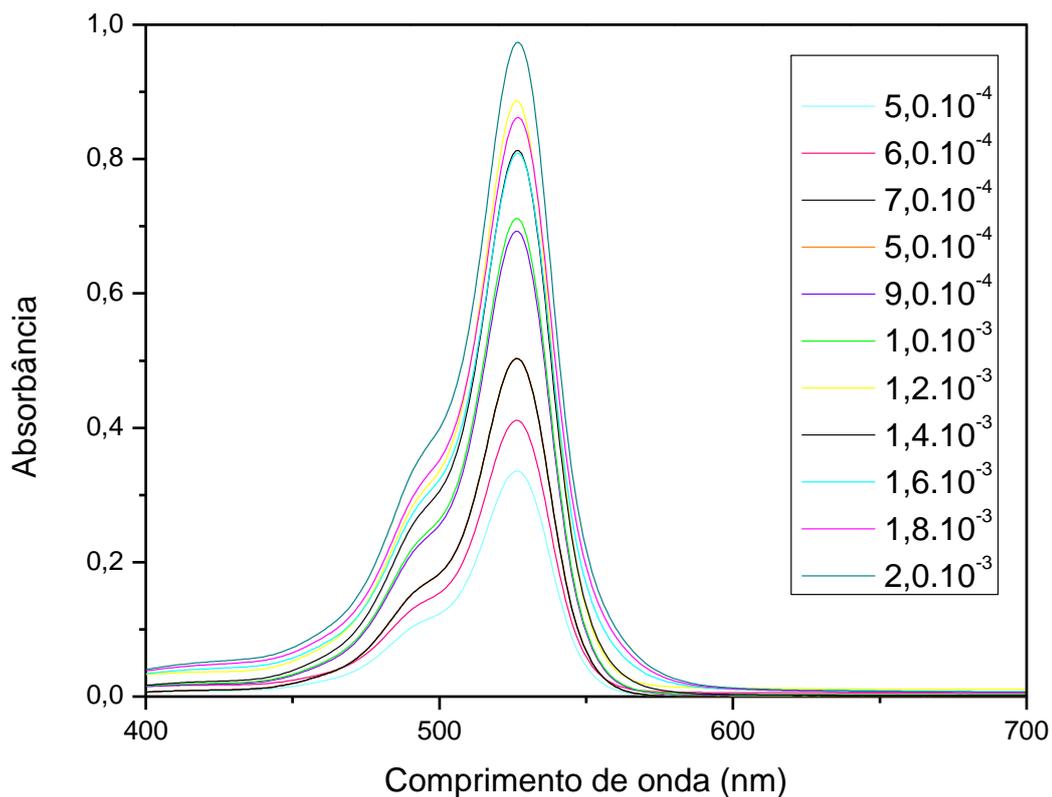


Figura 26. Absorbância da eritrosina com OG.

Assim, o OG obtido apresenta alta estabilidade térmica de acordo com as análises de TGA e DSC, mas também exibe uma boa capacidade de adsorção para os corantes orgânicos, como a eritrosina, com aplicação promissora na purificação de efluentes.

De acordo com a Figura 26 o modelo que melhor se ajustou ao coeficiente de determinação R^2 corresponde ao Langmuir EXT 1 $R^2= 0,840$.

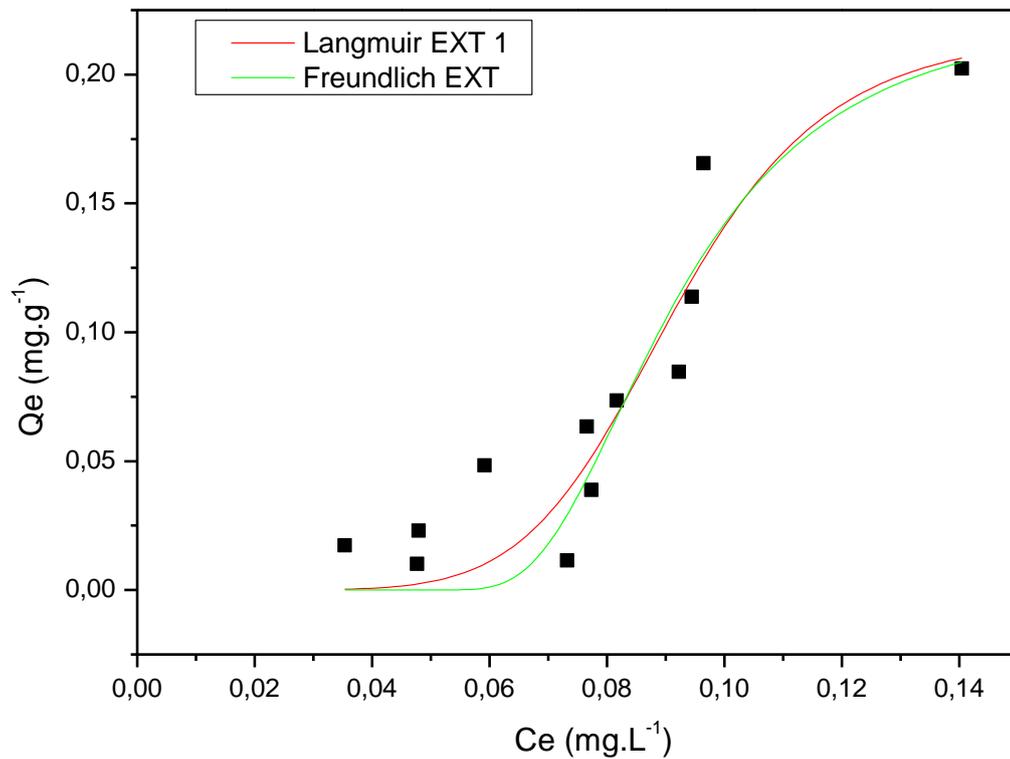


Figura 27 Gráfico com a isoterma de adsorção para o OG na presença do corante eritrosina.

A quantidade de remoção foi maior para soluções cuja concentração é superior $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$. Com isso, a curva que melhor se adequou sugere uma cobertura por monocamada do corante eritrosina na superfície do OG [53].

Segundo os valores ajustados o melhor modelo foi o de Langmuir EXT, neste admite-se heterogeneidade de sítio representado pelo valor de “c”.

Os valores obtidos são $a=0,217 \pm 0,035 \text{ g.g}^{-1}$, $b=1,58 \cdot 10^7 \pm 9,21 \cdot 10^7 \text{ .L} \cdot \text{mg}^{-1}$ e $c=-5,93 \pm 2,31$.

5.9.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO PARA O ÓXIDO DE FERRO INCORPORADO AO ÓXIDO DE GRAFENO

Os espectros das soluções sem e com adsorvente são expostos na Figura 28 e 29, respectivamente. Ambas as figuras apresentam a mesma espécie sem alteração, não se verifica mudança na forma dos espectros e posição do máximo de adsorção. De acordo com os gráficos a solução mais concentrada apresenta uma redução de 20% na intensidade de absorção com a adição do adsorvente, logo o sólido de OG-Fe₃O₄ possui características adsorptivas.

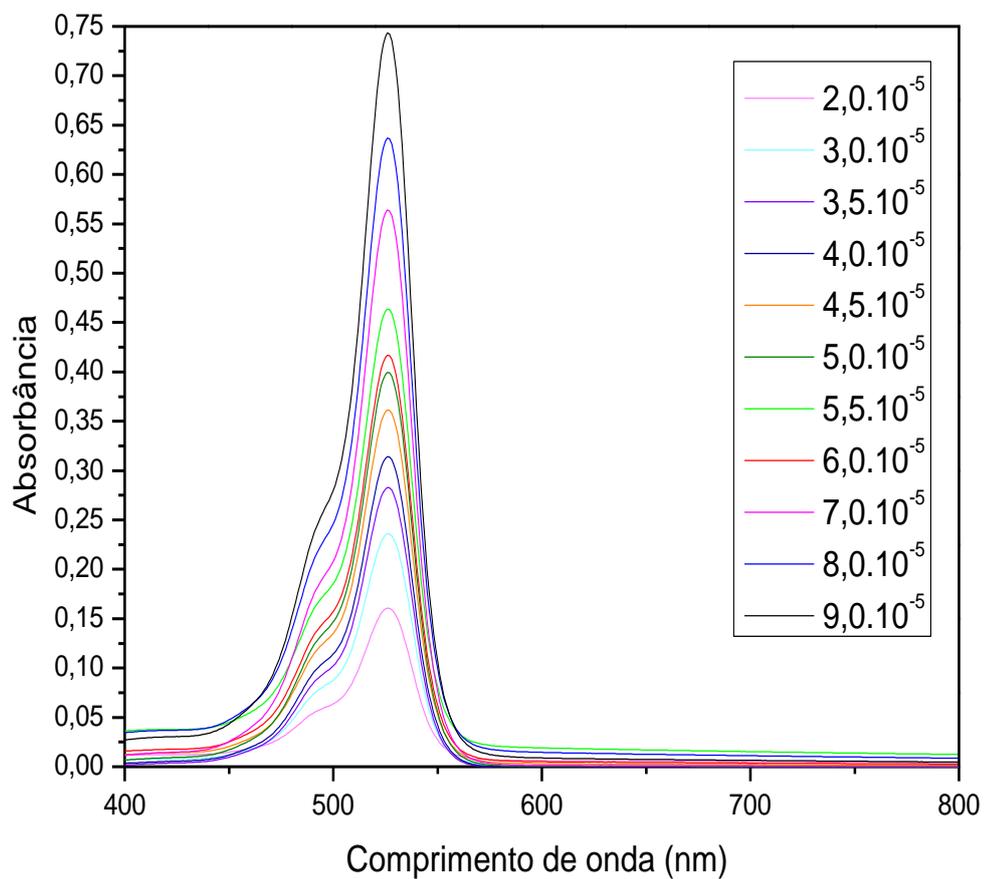


Figura 28. Absorbância da eritrosina sem OG-Fe₃O₄.

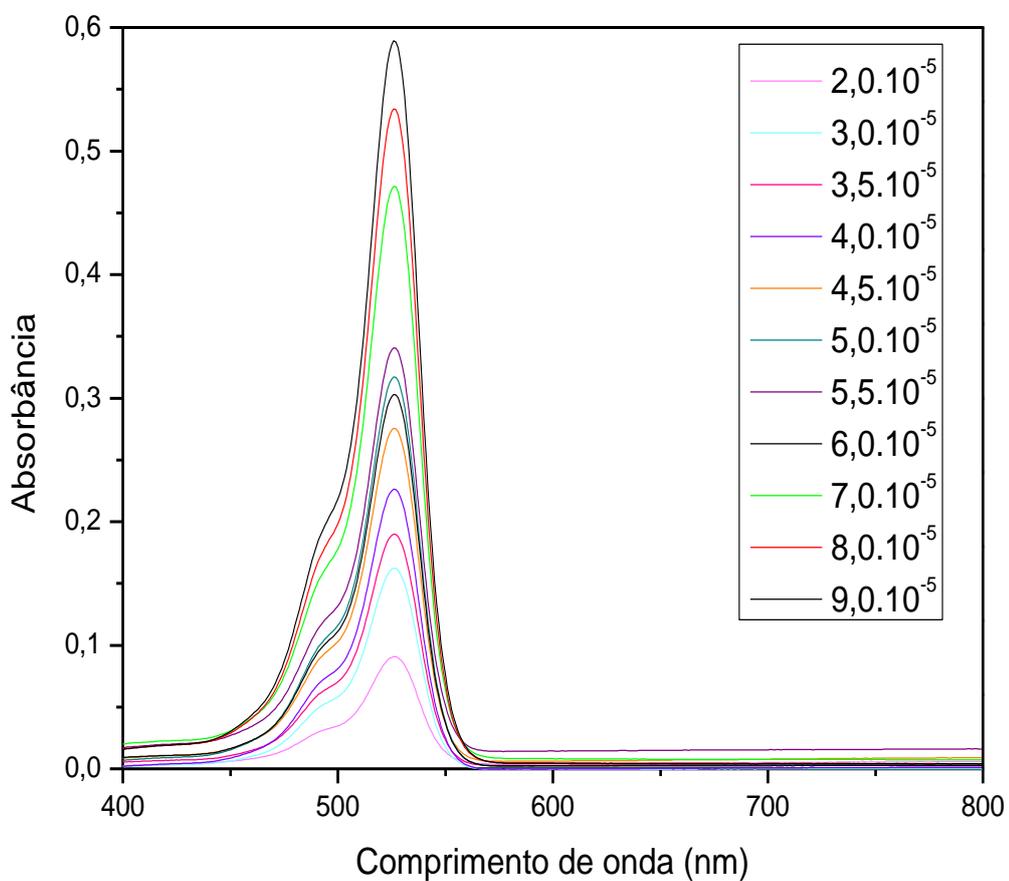


Figura 29. Absorbância da eritrosina com OG-Fe₃O₄.

Adsorção aconteceu em ordem crescente da concentração, quando a concentração era pequena a massa adsorvida foi menor, mas a solução ficou totalmente transparente. Já quando a concentração era maior a solução não foi totalmente purificada, entretanto, a quantidade adsorvida por miligrama de adsorvente foi alta. Isto deve-se à presença de grupos disponíveis para adsorção do pigmento eritrosina na superfície do óxido, o corante (Figura 4) possui cargas negativas e seu contraíons (sódio), isso pode levar a interações eletrostáticas entre as cargas do corante e as cargas da superfície.

Outras interações possíveis são as de Van der Waals entre os anéis benzênicos da superfície e do corante. Além disso, sabe-se que o óxido de ferro tem uma densidade de carga positiva em sua superfície e aumenta a complexidade de interações entre o adsorvente e o adsorvato [54].

Além disto, o óxido de ferro por meio do método da co-precipitação resultou no OG-Fe₃O₄ com separação magnética, isso confirma que eles podem ser usados como adsorventes magnéticos para poluentes de grandes volumes de soluções aquosas.

A isoterma representa a quantidade de corante adsorvido em função da concentração de equilíbrio. Esse é um fator importante para ter conhecimento da capacidade adsortiva do adsorvente OG-Fe₃O₄. Com esses resultados calculou-se a quantidade do adsorbato adsorvido por miligrama de adsorvente, de acordo com a Figura 30 Q_e (mg. g⁻¹) em função de C_e (mg. L⁻¹).

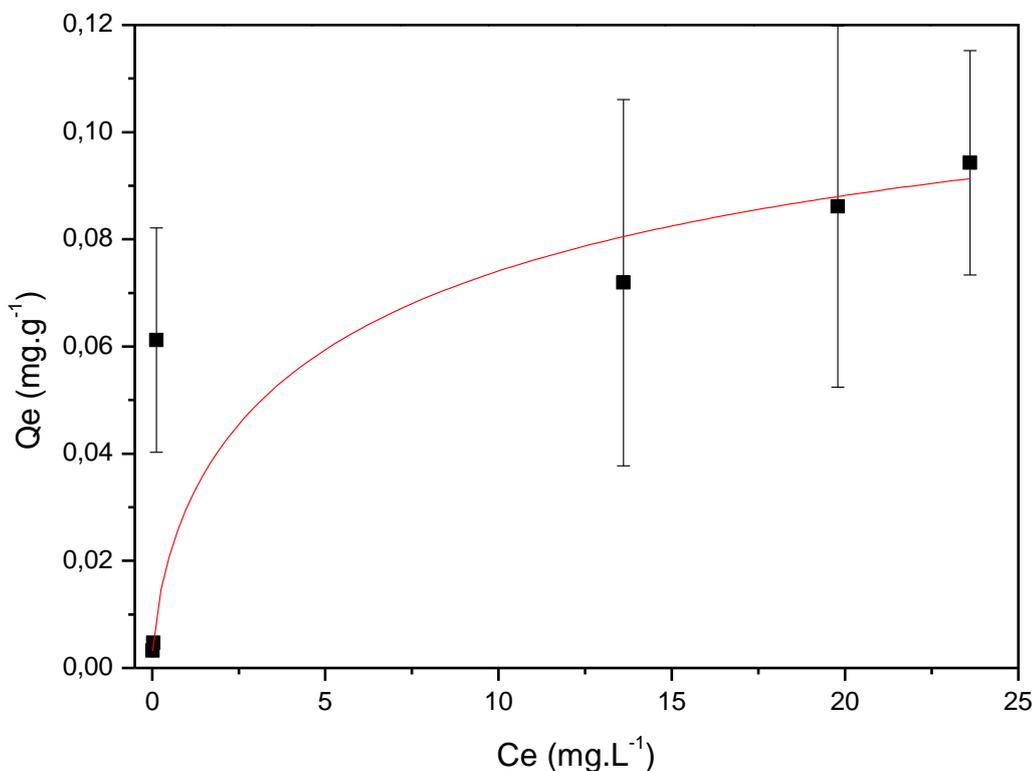


Figura 30. Gráfico com a isoterma de adsorção para o óxido de ferro incorporado ao óxido de grafeno na presença do corante.

Segundo os valores ajustados o melhor modelo foi o de Langmuir EXT, neste admite-se heterogeneidade de sítio representado pelo valor de “c”, Equação 6. Quando este assume o valor de 1 a equação se reduz para o modelo de Langmuir simples. Os valores obtidos são $a=0,135\pm0,202 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, $b=0,285\pm0,857 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ e $c=-0,370\pm0,405$.

Os valores obtidos indicam que a incorporação do óxido de ferro no óxido de grafeno reduz a quantidade máxima adsorvida, conseqüentemente reduz a constante de Langmuir e assim há um aumento da homogeneidade da superfície em relação ao óxido de grafeno.

Conclui-se que para ambos os adsorventes o modelo de Langmuir EXT supõe que a superfície do adsorvente possua sítios energéticos idênticos e que cada molécula do adsorbato ocupe um único sítio, como resultado prevê a formação de uma monocamada de cobertura de adsorbato na superfície do adsorvente [69].

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, desenvolveu-se um método adaptado para a síntese do óxido de grafeno e a incorporação do óxido de ferro ao óxido de grafeno. Com base nas caracterizações observa-se que o material não foi completamente oxidado e a incorporação do óxido de ferro produziu um material magnético constituído de óxido ferro e óxido de grafeno.

Nos estudos de adsorção utilizou-se o corante eritrosina e verificou uma constante cinética de adsorção mais favorável para o óxido de grafeno puro em relação ao material com óxido de ferro incorporado. Além disso, conclui-se que o óxido de grafeno possui boas propriedades adsorptivas e a incorporação do óxido de ferro reduz estas propriedades, entretanto, incorpora o magnetismo ao material (OG-Fe₃O₄).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALVES, F. C. Estudos dos Processos de Adsorção Utilizando Argilas como Adsorventes para Remoção do Corante Verde Malaquita. 2013. Dissertação (Mestrado em
- [2] AJMAL, M.; RAO, R. A. K.; AHMAD, R.; AHMAD, J.; RAO, L. A. K. J. Adsorption studies on *Citrus reticulata*: Removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. B79, p. 117-131, 2000
- [3] BAJAJ, B.; MALHOTRA, B. D.; CHOI, S. Preparation and characterization of bio-functionalized iron oxide nanoparticles for biomedical application. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 3, p. 1219-1223, 2010.
- [4] BLACK, C.T.; MURRAY, C.B.; SANDSTROM, R.L.; SUN, S. Spin-dependent tunneling in self-assembled cobalt-nanocrystal superlattices. *Science*. 2015, v. 290, p. 1131–1134.
- [5] CALLISTER, W. D. *Materials science and engineering: An introduction*. 5. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 2010. v. 3, p. 8-15.
- [6] CHEN, Y.H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013; v. 553, p. 194–198.
- Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- [7] COSTA, R. C. C., LELIS, M. F.F., OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., ARDISSON, J. D., RIOS, R. V. A., SILVA, C. N., LAGO, R. M. J. HAZARD. *Mater.* 2012, v. 129, p. 1-3.
- [8] CUSHING, B.L.; KOLESNICHENKO, V.L.; O'CONNOR, C.J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2014; v. 104, p. 3893–3946.
- [9] DAVID, J.; DUNLOP, O. *Rock Magnetism, Fundamentals and Frontiers*, Cambridge University Press. 1997; v. 065, p. 8-15.
- [10] DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Series on Chemical Engineering: Australia. 1998; v. 2, p. 913.
- [11] DUBININ, M.M. AND RADUSHKEVICH, L.W. *Compt. Rend. Acad. Science, URSS*, v. 55, 327. (1947).
- [12] EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*. 2018; v. 5, n. 1, p. 38–51.
- [13] FAUST, S. D.; ALY, O. M. *Adsorption process for water treatment*, Butterworths, London, Wellington. 1987; v. 123, p. 16-18.

- [14] GAO Y., ZANG, L., MAZHAR, S. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012; v. 368, p. 540-54.
- [15] GENG, Z. LIN, Y. XINXIN, Y. Highly efficient dye adsorption and removal: a functional hybrid of reduced graphene oxide–Fe₃O₄ nanoparticles as an easily regenerative adsorbent. *Journal of Materials Chemistry*. 2012; v.57 p. 98.
- [16] GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA; S.N.; SMITH, D. “Studies in adsorption. Part X. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.” *Journal of the Chemical Society*, 3973-3993, 1960.
- [17] GIMBERT, F. *et al.* Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2018; v. 157, p. 34–46.
- [18] GUY, A. *Ciência dos Materiais*. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Editora da Universidade de São Paulo. 1980; v. 143, p.26-38.
- [19] HAMDAR, O.; OUALID, S. F.; CHINA, M. M.; NAFFRECHOUX, E. Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling. *Chem. Eng. J.*, 2008; v.143, p.73 – 84.
- [20] <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/aditivos_bk.htm>Resoluções n. 382 a 388 de 9 de agosto de 1999 (Acesso em: 05 jun. 2019 às 15:00h).
- [21] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. J. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958; v. 80, n. 6, p. 1339.
- [22] INGLEZAKIS V.J.; POULOPOULOS S.G. Adsorption, ion exchange and catalysis – design of operations and environmental applications. Amsterdam: Elsevier, 2016; v.145, p.89-92.
- [23] KASTELLE, T. Representação estrutural do grafite. Acesso <<http://timkastelle.org/blog/2012/05/why-you-should-care-about-network-structure/>> em junho 2019.
- [24] KUILA, T. *et al.* Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, v. 57, n. 7, p. 1061-1105, 2012.
- [25] KWON SY, C. C., *et al.* Growth of semiconducting graphene on palladium. *Nano Lett*, v. 9, p. 3985-3990. 10.1021/nl902140j, 2019.
- [26] Li, D.-P., *et al.*, Magnetic nanoparticles coated by aminoguanidine for selective adsorption of acid dyes from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 232: p. 425-433,2013.

- [27] LIU, Q., ZHOU, Q., JIANG, G. Nanomaterials for analysis and monitoring of emerging chemical pollutants. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 2019; v. 58, p. 10–22.
- [28] LUBBE, A.S. *et al.* *Cancer pes*. 1996; v.56, p.4686.
- [29] MAHMOUD, M. E. *et al.* Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, v. 37, p. 156-167, 2016.
- [30] MALL, I. D.; Srivastava, V. C.; Agarwal, N. K.; *Dyes Pigm.* 2006, 69, 210.
- [31] MCKAY, G. – "Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters", CRC Press, Inc., New York (1996).
- [32] MILLER, J. S.; DRILLON, M. *Magnetism: Molecules to Materials III*, 2019; v. 108, n. 1, p. 153–160.
- [33] MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A.; PUBLICATIONS, B. S. Graphene layer. Disponível em: <www.goldbook.iupac.org>. Acesso em: 5 junho de 2019.
- [34] MORADI, O., GUPTA, V. K., AGARWAL, S., TYAGI, I., ASIF, M., MAKHLOUF, A. S. H., SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, R. Characteristics and electrical conductivity of graphene and graphene oxide for adsorption of cationic dyes from liquids: Kinetic and thermodynamic study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 28, p. 294-301, 2015.
- [35] NARKSITIPAN, S., THONGTEM, S. Synthesis and Characterization of Transparent Graphene Oxide Nanosheets. *Ferroelectrics Letters Section*. 2014; v. 41, n. 4, p. 94–99.
- [35] NASCIMENTO, R. F. LIMA, A. C. A. L. VIDAL, C. B. MELO, D. Q. M. RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- [36] NOVOSELOV, K.S.A. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 2018; v.438,n 7065, p.200-205.
- [37] PARK, S., RUOFF, R. S. Synthesis and characterization of chemically modified graphenes. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2015; v. 20, n. 5-6, p. 322–328.
- [38] PAVAGADHI, S. TANG, L. L. Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: Adsorption and kinetic experiments. 2013; v. 47, p. 421-4629.
- [39] PERRICH, J. R. *Activated carbon adsorption for waste water treatment*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1981; v.58, p.48-52.

- [40] RABEK, J.F. Mechanisms of photochemical reactions in polymers: theory and applications. Bristol: John Wiley, 1987; v. 156, p. 756.
- [41] RAMANATHAN, T. *et al.* Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. *Chem. Mater*, v. 17, n. 6, p. 1290-1295, 2005.
- [42] REDDY, N. R.; RAMANA, M. V.; RAJITHA, G.; SIVAKUMAR, K. V.; MURTHY, V. R. K. Stress Insensitive NiCuZn Ferrite Compositions for Micro inductor Applications. *Current Applied Physics*. 2019; v.9, p.317-323.
- [43] REHMAN, M.S.U., *et al.*, Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. *Chemical Engineering Journal*, 2013. V. 228: p. 54-62.
- [44] ROBATI D., B. Mirza, M. RAJABI, O. MORADI, I. TYAGI, S. AGARWAL, and V. K. GUPTA, *Chem. Eng. J.* 284, 687 (2016).
- [45] ROBENS, E., ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. Adsorption by powders and porous solids. Academic Press, London, UK, 1999.
- [46] SALGUEIRINO, M. V.; CORREA, D. Increasing the complex-ity of magnetic core/shell structured nanocomposites for biological applications. *Advanced Materials*. 2017; v.19, p.4131–4144.
- [47] SALLEH, M. A. M. *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 2011. v. 280, p. 1–13.
- [48] SENGUPTA, M.; BHATTACHARYA S. *Prog. Polym. Sci.* 2011; v. 36, p. 368.
- [49] SHAH, R. Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2015; v. 54, n. 2, p. 173–183.
- [50] SILVA, J. Microscopia de Força Eléctrica em Amostra de Óxido de Grafeno. 2014; p. 93.
- [51] SOCRATES, G. Infrared characteristic group frequencies: tables and charts. 3rd ed. New York: Wiley, 2004. 366 p.]
- [58] SUN, H., YANG, Y., HUANG, Q. Preparation and Structural Variation of Graphite Oxide and Graphene Oxide. *Integrated Ferroelectrics*. 2019; v. 128, n. 1, p. 163–170.
- [59] TAVARES, C. R. G. Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta. *Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA*, Rio de Janeiro – RJ, 2013; v.89, p. 24 – 31.
- [60] TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial, *Química Nova*, São Paulo, 2018; v. 29, n. 2, p. 338-350.

- [61] TOLEDO, B. I. *et al.* Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. Environmental Science Technology, 2015; v. 39, p. 6246–6250.
- [62] WU, H. *et al.* Control on the formation of Fe₃O₄ nanoparticles on chemically reduced graphene oxide surfaces. CrystEngComm. 2012; v. 14, p. 499-504.
- [63] XUE, Y. *et al.* Oxidizing metal ions with graphene oxide: the in-situ formation of magnetic nanoparticles on self-reduced graphene sheets for multifunctional applications. Chemical Communications. 2011; v. 47, p. 11689-11691.
- [64] YAGUB, M. T., *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, Adv. Colloid Interface Sci. 2014; v. 209, p. 172–184.
- [65] YAGUB, M. T., *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, Adv. Colloid Interface Sci. v. 209, p. 172–184, 2014.
- [66] YAGUB, M. T., SEN, T. K., AFROZE, S., ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. Advances in colloid and interface science, v. 209, p. 172-184, 2014.
- [67] YOUSSEF, A. M., EI-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. “Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions”. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 235, p. 153. 2014.
- [68] ZHANG, Yuanbo *et al.* Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene. Nature. 2018; v. 438, n.7065, p. 201-204.
- [69] ZUBIR, N. A. *et al.* Structural and functional investigation of graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction. Scientific Reports. 2014; v. 4. p. 89.