

SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO NEUTRO POR MEIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

SYNTHESIS OF REDUCED GRAPHENE OXIDE FOR REMOVAL OF NEUTRAL RED DYE THROUGH THE PROCESS OF ADSORPTION

EMANUELLE MARTINELLI CALASSARA¹, SÍLVIO MIGUEL PARMEGIANI MARCUCCI², JACKSON TSUKADA³, LUÍS FERNANDO CUSIOLI^{4*}

1. Aluna de Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharias e Inovação Técnico Profissional; 2. Professor Doutor em Engenharia Química da Faculdade de Engenharias e Inovação Técnico Profissional; 3. Professor Doutor em Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharias e Inovação Técnico Profissional; 4. Professor Doutor em Engenharia Química da Faculdade de Engenharias e Inovação Técnico Profissional.

* Avenida Paranaíba, 1164, Parque Industrial Bandeirantes, Maringá, Paraná, Brasil. CEP: 87070-130. luiscusioli@gmail.com

Recebido em 10/11/2023. Aceito para publicação em 14/03/2023

RESUMO

Os corantes apresentam grande utilidade para sociedade, em destaque, está seu uso na indústria têxtil. Consequentemente, o descarte incorreto desses efluentes prejudica o meio ambiente, causando, mais comumente, a contaminação das águas nos arredores dessas indústrias. Dessa forma, é necessário o estudo de métodos que operem na remoção desses contaminantes e, dentre os possíveis métodos, tem-se o processo de adsorção, que se destaca devido ao seu custo baixo e sua simplicidade de operação. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade da adsorção de corantes utilizando o óxido de grafeno reduzido como adsorvente. O óxido de grafeno reduzido foi sintetizado a partir do método de Hummers modificado e disposto ao estudo de massa para avaliar a sua taxa de remoção. Com isso, concluiu-se que, a menor massa de óxido de grafeno reduzido a ser utilizado como adsorvente a fim de obter-se uma boa taxa de remoção, seria de 0,01 g. Além disso, o corante vermelho neutro, quando comparado aos corantes Safranina, azul de metileno, azul brilhante e tartazina, obteve maior porcentagem de remoção, sendo então, utilizado como adsorvato durante o processo. Ainda, foi estudado o efeito do pH do contaminante, com o objetivo de avaliar qual o melhor pH a ser utilizado no estudo cinético. Mediante aos testes, pode-se perceber que, como a taxa de remoção teve uma variação mínima ao longo da variação do pH, no qual o melhor foi o pH7 uma vez que está mais próximo da neutralidade e não é necessário fazer ajustes no pH da substância. Essas condições foram atribuídas ao estudo cinético, observando-se que, a taxa de remoção do corante vermelho neutro a partir do óxido de grafeno reduzido, atinge sua estabilidade, comportando-se de maneira linear, próximo aos 300 minutos de experimento. A partir dos resultados obtidos pelo estudo cinético, pode-se também concluir que o modelo cinético que melhor descreve esse processo é o modelo de pseudo-primeira ordem, cujo valor de R^2 resultou em 0,996, se aproximando da idealidade. Com isso, concluiu-se que o óxido de grafeno reduzido apresenta boas taxas de remoção, em relação ao tempo, do contaminante vermelho neutro, por meio do processo de adsorção.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de efluentes. nanomateriais; cinética de adsorção; método de hummers modificado; grafeno.

ABSTRACT

Dyes are very useful for society, especially their use in the textile industry. Consequently, the incorrect disposal of these effluents harms the environment, most commonly causing contamination of water in the vicinity of these industries. Therefore, it is necessary to study methods that remove these contaminants and, among the possible methods, there is the adsorption process, which stands out due to its low cost and simplicity of operation. Therefore, the present work aims to study the feasibility of dye adsorption using reduced graphene oxide as an adsorbent. The reduced graphene oxide was synthesized using the modified Hummers method and subjected to mass study to evaluate its removal rate. With this, it was concluded that the smallest mass of graphene oxide reduced to be used as an adsorbent in order to obtain a good removal rate, it would be 0.01 g. Furthermore, the neutral red dye, when compared to the dyes Safranin, methylene blue, brilliant blue and tartazine, obtained a higher percentage of removal, and was then used as an adsorbate during the process. Furthermore, the effect of the pH of the contaminant was studied, with the aim of evaluating the ideal number to be used in the kinetic study. Through testing, it can be seen that, as the removal rate had a minimal variation throughout the pH variation, the ideal would be equal to 7, since it is closer to neutrality and it is not necessary to make adjustments to the pH of the solution. substance. These conditions were attributed to the kinetic study, observing that the rate of removal of the neutral red dye from the reduced graphene oxide reaches its stability, behaving linearly, close to 300 minutes of experiment. From the results obtained by the kinetic study, it can also be concluded that the kinetic model that best describes this process is the pseudo-first order model, whose R^2 value resulted in 0.996, approaching ideality. Therefore, it was concluded that the reduced graphene oxide presents good removal rates, in relation to time, of the neutral red contaminant, through the adsorption process.

KEYWORDS: Wastewater treatment; nanomaterials. adsorption kinetics; modified hummers method; graphene.

1. INTRODUÇÃO

Os corantes apresentam inúmeras formas de utilização para a sociedade, sendo em indústrias têxteis, de embalagens plásticas, de fármacos, alimentos e cosméticos. No mundo, ao todo, são estimadas mais de 700 mil toneladas de corante produzidos, por ano, para atender a todas as demandas comerciais do produto, movimentando cerca de 7 bilhões de dólares na economia mundial¹.

Até a primeira metade do século XIX, os corantes eram derivados de materiais naturais, como folhas, frutos, raízes e ramos, sendo sintetizado o primeiro corante em 1856, na Inglaterra. Com todos os avanços tecnológicos proporcionados após Revolução Industrial, a Alemanha deteve o monopólio da produção de corantes sintéticos até a Segunda Guerra Mundial. Hoje, os Estados Unidos são referência nesse ramo, sendo responsáveis pela síntese de mais de 2.000 tipos de corantes e exportando-os para todo o globo².

Os corantes são sintetizados de forma a apresentarem elevada estabilidade, sendo resistentes à luz e agentes biológicos ou químicos. Suas propriedades físico-químicas são diversificadas e importantes para manter sua fixação em diferentes tipos de superfícies, com isso, nem sempre são conhecidas³.

Nesse sentido, o descarte incorreto de efluentes industriais contaminados com quaisquer tipos de corantes é extremamente prejudicial para o meio ambiente e pode causar danos inestimáveis. As indústrias têxteis apresentam grande visibilidade nesse ramo, sendo consideradas uma das maiores consumidoras de corantes sintéticos. Estima-se que, de todo corante utilizado nesse processo, cerca de 10 a 15% é descartado na forma de efluente. Diante disso, fica evidente a importância de se aprimorar métodos capazes de tratar efluentes contaminados provenientes das indústrias têxteis com o intuito de degradar esses contaminantes, visto que estes apresentam uma grande complexidade em sua composição. A maneira mais utilizada capaz de minimizar os danos causados pelo lançamento inadequado de efluentes advém da adsorção. Por meio de sua simples aplicação e operação, essa técnica apresenta alta capacidade de reter poluentes orgânicos e inorgânicos provenientes de quaisquer efluentes industriais. A adsorção consiste na retenção e aderência de uma substância A (adsorvido) na superfície de uma substância B (adsorvente), podendo ocorrer por meio de forças de natureza química ou física. Muito se estuda sobre a nanociência e a nanotecnologia quando se trata de alternativas tecnológicas, já que os materiais em escalas nanométricas (entre 1 e 100 nanômetros) apresentam novas propriedades capazes de apresentar padrões de reatividade diferentes e seus efeitos quânticos as fazem mais nítidas. Os nanomateriais têm apresentado bons resultados quando sendo utilizados como adsorventes para a remoção de corantes provindos de indústrias têxteis⁴.

Devido as suas formas oxidadas e reduzidas, o

grafeno vem apresentando grande viabilidade técnica e econômica, visto como potencial adsorvente de compostos poluentes. O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono, formado por uma monocamada de grafite e constituído por uma estrutura hexagonal, formada por ligações sp^2 de átomos de carbono, este apresenta excelentes propriedades elétricas, térmicas e ópticas⁵.

Mesmo que a síntese de grafeno e sua utilização como adsorvente para remoção de corantes seja um método promissor, verificam-se poucos estudos sobre essa linha de pesquisa, tendo a necessidade de grandes esforços para sua aplicação em escala industrial.

Um dos métodos mais utilizados, atualmente, para obtenção de grafeno e óxido de grafeno é a micro esfoliação química, proposta por Hummers e Hoffman, em 1958. Este método é baseado na oxidação de grafite para o óxido de grafeno e, em seguida, de óxido de grafeno para grafeno⁶.

Além disso, existem também outros métodos para síntese desse material, um deles é a esfoliação mecânica, onde utiliza-se uma fita adesiva capaz de retirar camadas de grafite que sofrem clivagem em planos cristalinos. Porém, não é viável a utilização desse método em grande escala, já que é necessário realizar essa técnica várias vezes para a obtenção de uma única camada de grafite. Outro método que apresenta estudos relevantes é o método de exfoliação com surfactantes. Neste, há deposição química a vapor, sob altas temperaturas, em substratos metálicos⁷.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Produção de Grafeno

Inicialmente, foi pesado 1,00 g de grafite seguido de 0,52 g mL de nitrato de sódio. Ambos foram adicionados a um béquer de 100 mL. Após, com a ajuda de uma proveta, foi adicionado de ácido sulfúrico, a 95%. O béquer foi levado a banho de gelo sob agitação constante até que a mistura atingisse uma temperatura aproximada de 10 °C. Após alcançar a temperatura desejada, iniciou-se a adição de permanganato de potássio, lentamente. Em seguida, a diluição completa de permanganato de potássio ser adicionada, o béquer foi retirado do banho de gelo e a mistura foi mantida sob agitação constante durante 8 horas à temperatura ambiente.

Após esse período, adicionou-se, cuidadosamente, 46 mL de água destilada, seguido da adição, rápida, de água destilada e peróxido de hidrogênio. Diante disso, pode-se observar a decantação de um material marrom ao fundo do recipiente e mudança de cor da substância para um tom amarelado. Em seguida, para remoção das impurezas, foi adicionado a suspensão de ácido clorídrico, a 5%, para a remoção do H_2O_2 e mistura foi submetida a centrifugação por 5 minutos para que a mistura se separasse do sobrenadante do precipitado.

Estudo Cinético

Para realização da cinética de adsorção, foram testadas cinco variações de corantes, sendo eles:

vermelho neutro, safranina, azul de metileno, azul brilhante e tartrazina. O intuito dos testes iniciais foi analisar quais dessas substâncias teriam maior porcentagem de remoção ao serem adicionadas ao adsorvente. Para isso, o teste foi realizado a uma concentração inicial de 30 mL, com 0,03g de adsorvente e 50 mg/L de cada tipo de substância, com o pH natural de cada amostra. Sendo assim, a mistura foi mantida a uma agitação constante de velocidade igual a 150 rpm e temperatura de 25 °C em uma mesa agitadora da marca Tecnal 400. Posteriormente, a leitura foi realizada duas vezes no espectrofotômetro UV-Visível da marca Hach DR 5000, utilizando a média de ambas para um resultado mais preciso e foi calculado o percentual de remoção de cada corante.

Estudo do efeito da massa do Óxido de Grafeno para a remoção do contaminante

A partir dos dados obtidos pelo estudo preliminar das amostras de corantes, foi realizado o teste do efeito da massa do adsorvente a fim de analisar qual a menor massa necessária para obter resultados lineares de remoção dos contaminantes. Para esse estudo, foi utilizado uma mistura de concentração inicial de 30 mL e 50 mg/L do contaminante vermelho neutro, com o pH natural de cada amostra. A massa do adsorvente foi testada nas seguintes quantidades: 0,01 g; 0,02 g; 0,03 g; 0,04 g e 0,05 g. A mistura foi mantida a uma agitação constante de velocidade igual a 150 rpm e temperatura de 25 °C, em uma mesa agitadora da marca Tecnal 4000.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese do óxido de grafeno

A síntese do óxido de grafeno (GO) foi realizada a partir do método de Hummers modificado, cuja substância obtida foi reduzida ao GOR (óxido de grafeno reduzido), conforme ilustrado pela Figura 1



Figura 1. Lâmina de óxido de grafeno reduzido. **Fonte:** Elaborado pela autora (2023).

Estudo Preliminar dos Contaminantes

Após o estudo preliminar dos contaminantes, chegou-se ao resultado mostrado pela Figura 2.

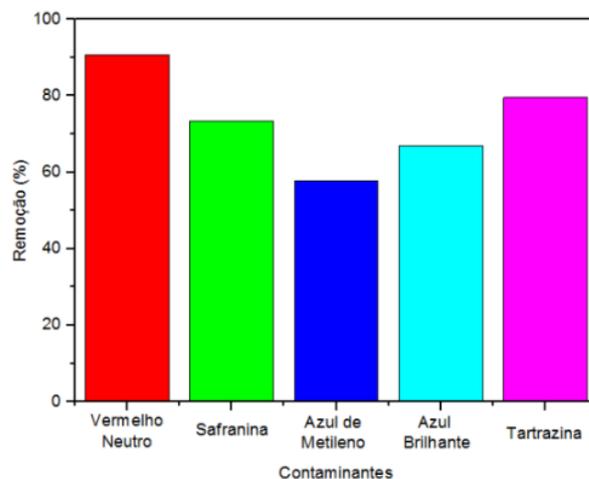


Figura 2. Lâmina de óxido de grafeno reduzido. **Fonte:** Elaborado pela autora (2023).

Nota-se que o corante vermelho neutro foi o contaminante que obteve maior percentual de remoção, cerca de 90, sendo assim, o estudo da cinética de adsorção foi realizado considerando essa substância como adsorvato.

Estudo do Efeito da Massa

Os resultados obtidos pelo estudo do efeito da massa do óxido de grafeno estão descritos na Figura 3.

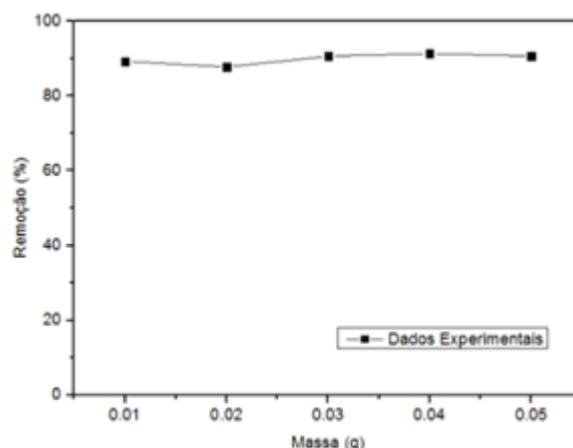


Figura 3. Efeito da massa. **Fonte:** Elaborado pela autora (2023).

A partir disso, observa-se que a remoção do contaminante corante vermelho neutro tem um comportamento linear ao decorrer dos aumentos de massa do óxido de grafeno. Sendo assim, foi tida como base para os estudos de adsorção, a menor massa do adsorvente, 0,01 g, uma vez que sua porcentagem de remoção, aproximadamente 89%, é bem próxima à porcentagem de remoção quando utilizada a maior massa da amostra, de 0,05 g, com aproximadamente 90% de remoção.

3. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi realizado um estudo sobre a síntese do óxido de grafeno reduzido a partir do método de Hummer modificado e sua aplicação no tratamento de água contaminada com o corante vermelho neutro por meio do processo de adsorção.

Durante os estudos preliminares, observou-se o corante vermelho neutro obteve maior porcentagem de remoção quando comparado aos outros contaminantes. Nesse sentido, foi avaliado também o efeito da massa do óxido de grafeno como adsorvente, sendo concluído que a menor massa necessária para se obter uma máxima taxa de remoção do contaminante é de 0,01 g. Viu-se também sobre o efeito do pH do contaminante na mistura, sendo o pH igual a 7 o ideal para se obter bons resultados de remoção.

No estudo de adsorção, foi verificado que o óxido de grafeno reduzido apresentou uma capacidade significativa de remover o corante vermelho neutro da água contaminada. Nos primeiros minutos de experimento, houve um alto percentual de remoção, tendo seu equilíbrio atingido por volta de 300 minutos. A eficiência da adsorção foi influenciada por fatores como tempo de contato, concentração inicial do corante e pH da solução. Os resultados obtidos demonstraram que o processo de adsorção é rápido e efetivo, proporcionando altas taxas de remoção do corante.

4. REFERÊNCIAS

- [1] Souza DC, Falla MPH. Desenvolvimento de esponjas de nanotubos de carbono e sua aplicação em vazamentos de petróleo. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2017.
- [2] Guaratini CCI, Zanoni MVB. Corantes têxteis. Química Nova, São Paulo. 2000; 23:71- 78.
- [3] Kim H, Abdala AA, Macosko CW. Graphene/polymer nanocomposites *Macromolecules*. 2010; 43(16):6515-6530.
- [4] Moradi O. *et al.* 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*. 2015; 28:226- 233.
- [5] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature materials*, London. 2007; 6(3).
- [6] Plazinski W, Rudzinski W, Plazinska A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016
- [7] Domingues HS. *et al.* Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. *Química Nova*, São Paulo. 2014; 37.