

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MÁIRA VIEIRA DUARTE

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM SOLUÇÃO
AQUOSA PELO CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM ÓXIDO DE
GRAFENO PRODUZIDO A PARTIR DE PILHAS ZINCO-CARBONO
EXAURIDAS**

FRANCISCO BETRÃO

2021

MÁIRA VIEIRA DUARTE

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM SOLUÇÃO
AQUOSA PELO CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM ÓXIDO DE
GRAFENO PRODUZIDO A PARTIR DE PILHAS ZINCO-CARBONO
EXAURIDAS**

**EVALUATION OF ADSORPTION OF CONTAMINANTS IN AQUEOUS
SOLUTION BY ACTIVATED CARBON IMPREGNATED WITH
GRAPHENE OXIDE PRODUCED FROM EXHAUSTED ZINC-CARBON
BATTERIES**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Paula De Oliveira
Schmitz

Coorientador: Prof.^o Dr. Wagner da Silveira

FRANCISCO BETRÃO

2021

MÁIRA VIEIRA DUARTE

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM SOLUÇÃO
AQUOSA PELO CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM ÓXIDO DE
GRAFENO PRODUZIDO A PARTIR DE PILHAS ZINCO-CARBONO
EXAURIDAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de
Graduação apresentado como requisito para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 21 de maio de 2021.

Profa. Ana Paula de Oliveira Schmitz
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Wagner da Silveira
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Vilmar Steffen
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

FRANCISCO BETRÃO

2021

Dedico este trabalho aos meus familiares, por toda ajuda
e compreensão.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me amar, guardar, e me conceder saúde nessa fase de pandemia da Covid-19, sem que nenhuma doença grave me afligisse.

Aos meus familiares, principalmente aos meus pais e irmão por todo incentivo, ajuda e conselhos.

Ao meu esposo, por toda dedicação, ajuda e sabedoria para me auxiliar nessa jornada.

A professora Dr. Ana Paula de Oliveira Schmitz, toda compreensão, ensino e dedicação, desprendida a mim nessa fase delicada que estamos vivendo (covid-19).

Ao professor Wagner da Silveira, por todo ensino e tempo destinado a orientação.

Aos professores Dr. Robert A. Burrow da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) - Campus Santa Maria e ao professor Eduardo Ceretta Moreira, da Universidade Federal do Pampa (Unipampa) – Campus Bagé, pela realização das análises de caracterização das amostras.

A Central de análises, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Pato Branco e a central analítica da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste) - Campus Toledo, pela parceria na realização das análises laboratoriais.

O amor é paciente, o amor é bondoso. Não inveja, não se vangloria, não se orgulha. Não maltrata, não procura seus interesses, não se ira facilmente, não guarda rancor. O amor não se alegra com a injustiça, mas se alegra com a verdade. Tudo sofre, tudo crê, tudo espera, tudo suporta.
(Coríntios 13:4-7).

RESUMO

Neste trabalho teve-se como objetivo a produção de óxido de grafeno a partir do grafite obtido de pilhas zinco-carbono exauridas pelo método de Hummers modificado (OGH) e pelo método 1-metil-2-pirrolidona (OGM), sendo esses impregnados ao carvão ativado da casca de coco de dendê, visando estudar a produção e o emprego de diferentes adsorventes na remoção de poluentes. Para isso, foram realizadas análises de caracterização FTIR, fisissorção de N₂, MEV, Raman, DRX, TXRF que mostraram a formação parcial de óxido de grafeno. Os ensaios cinéticos e de equilíbrio, em sistema batelada, foram realizados para remoção de azul de metileno com concentração inicial de 100 mg L⁻¹ e pH 5, sob agitação constante (100 rpm) e temperatura ambiente (25°C). No teste cinético não ocorreu alteração na eficiência global do processo para o adsorvente proveniente da impregnação de OGH no carvão ativado (COGH), ocorrendo modificação no tempo de equilíbrio, impactando positivamente na cinética de adsorção do azul de metileno, visto que para o CDA o tempo foi de 240 min, e para o COGH foi de 90 min. O adsorvente de carvão ativado com OGM (COGM) por sua vez, não se mostrou viável, visto que a capacidade de remoção do corante foi reduzida em comparação ao CDA, além de apresentar uma cinética de remoção mais lenta. O melhor ajuste para os dados cinéticos ocorreu com o modelo de pseudoprimeira ordem para os adsorventes CDA e COGH (R² = 0,9982 e 0,9886, respectivamente). Os parâmetros de difusão intrapartícula, obtidos para o COGH, indicam que a etapa limitante do processo foi a transferência de massa nos meso e macroporos (zona II). Além disso, observou-se um diâmetro médio dos poros para o CDA de 4,0 nm e para o COGH de 4,4 nm, podendo isso ter facilitado o processo de transferência de massa do adsorbato para o interior dos poros e ocasionado a melhor cinética de remoção do COGH em comparação ao CDA. Além disso, foi possível observar a mesma capacidade de remoção dos íons de Cr (VI) e Cr (III) por meio do teste cinético para os adsorventes COGH e CDA. Para avaliação dos dados de equilíbrio, o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais para o corante azul de metileno foi o modelo de Freundlich, para o adsorvente COGH com R² de 0,9887, e para os adsorventes CDA e COGM, a isoterma de Redlich- Peterson (R² de 0,9783 e 0,9899, respectivamente). Foi avaliada a capacidade de adsorção para o agroquímico 2,4D com o CDA e COGH (46,9 mg L⁻¹ e 48,3 mg L⁻¹, respectivamente), percebendo-se um ligeiro aumento na capacidade de adsorção para o COGH. Com base nos resultados obtidos, o adsorvente COGH apresenta potencial de emprego no tratamento de efluentes industriais, contribuindo para a remoção em menor tempo, no caso do corante azul de metileno, havendo também indícios de maior eficiência no caso do agroquímico 2,4D.

Palavras-chave: cinética; óxido de grafeno; pilha; difusão intrapartícula.

ABSTRACT

The objective of this work was to produce graphene oxide from graphite obtained from zinc-carbon batteries exhausted by the modified Hummers' method (GOH) and by the 1-methyl-2-pyrrolidone method (GOM), these being impregnated with activated carbon from coconut palm shell, aiming to study the production and use of different adsorbents in the removal of pollutants. To this end, FTIR characterization analyses, N₂ physisorption, SEM, Raman, XRD, TXRF were performed, which showed the partial formation of graphene oxide. Kinetic and equilibrium tests, in batch system, were performed to remove methylene blue with initial concentration of 100 mg L⁻¹ and pH 5, under constant stirring (100 rpm) and ambient temperature (25°C). In the kinetic test there was no change in the overall efficiency of the process for the adsorbent from the impregnation of GOH in activated carbon (CGOH), occurring modification in the equilibrium time, positively impacting the adsorption kinetics of methylene blue, since for the CDA the time was 240 min, and for the CGOH it was 90 min. The adsorbent of activated carbon with GOM (CGOM) in its turn was not feasible, since the capacity of removal of the dye was reduced compared to the CDA, in addition to presenting a slower removal kinetics. The best fit for kinetic data occurred with the pseudo-first order model for adsorbents CDA and CGOH ($R^2 = 0.9982$ and 0.9886 , respectively). The intraparticle diffusion parameters obtained for CGOH indicate that the limiting step of the process was the mass transfer in the meso and macropores (zone II). In addition, an average pore diameter was observed for the CDA of 4.0 nm and for the CGOH of 4.4 nm, which may have facilitated the process of mass transfer of the adsorbate into the pores and caused the better kinetics of removal of the CGOH, compared to the CDA. In addition, it was possible to observe the same capacity of removal of Cr (VI) and Cr (III) ions by means of the kinetic test for the adsorbents CGOH and CDA. To evaluate the equilibrium data, the isotherm model that best adjusted the experimental data for methylene blue dye was the Freundlich model, for the adsorbent CGOH with R^2 of 0.9887, and for the adsorbents CDA and CGOM, the Redlich-Peterson isotherm (R^2 of 0.9783 and 0.9899, respectively). The adsorption capacity for the agrochemical 2.4 D was evaluated with CDA and CGOH (46.9 mg L⁻¹ and 48.3 mg L⁻¹, respectively), and a slight increase in the adsorption capacity for CGOH was observed. Based on the results obtained, the adsorbent CGOH has potential for use in the treatment of industrial effluents, contributing to the removal in a shorter time, in the case of methylene blue dye, and there are also indications of greater efficiency in the case of agrochemicals 2.4 D.

Keywords: kinetics; graphene oxide; battery; intraparticle diffusion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração do interior de uma pilha zinco-carbono	15
Figura 2 - Ilustração de uma possível estrutura do óxido de grafeno	17
Figura 3 - Filme de óxido de grafeno a ser obtido	28
Figura 4 - Método para obtenção do grafeno	29
Figura 5 - Reator batelada.....	30
Figura 6 - Fluxograma do processo de impregnação de óxido de grafeno em carvão ativado e remoção de contaminante em solução aquosa	36
Figura 7 - Imagens do MEV das amostras de CDA com (a) ampliação de 100 vezes e (b) ampliação de 200 vezes.	40
Figura 8 - Imagens do MEV das amostras de GRAP com (a) ampliação de 100 vezes e (b) ampliação de 200 vezes	41
Figura 9 - Imagens do MEV das amostras de OGH com (a) ampliação de 100 vezes e (b) ampliação de 200 vezes.	41
Figura 10 - Imagens do MEV das amostras de COGH com (a) ampliação de 100 vezes e (b) ampliação de 200 vezes.	42
Figura 11 - Imagens do MEV das amostras de COGM com (a) ampliação de 100 vezes e (b) ampliação de 200 vezes.	43
Figura 12 – Análise de Espectroscopia Raman para as amostras de CDA, GRAP, OGH e COGH.	44
Figura 13 - Análise de FTIR das amostras de: CDA, OGH, COGH e GRAP	46
Figura 14 - Análise de DRX foram realizadas para os adsorventes (a) COGH, (b) CDA, (c) GRAP e (d) OGH.	47
Figura 15 – Dados experimentais da cinética de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes CDA, COGH e COGM.....	52
Figura 16 – Dados experimentais da cinética de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorvente: (a) CDA, (b) COGH e (c) COGM.....	54
Figura 17 - Avaliação das zonas de transferência de massa pelo modelo de difusão intrapartícula para os adsorventes: (a) CDA e (b) COGH.	56
Figura 18 – Dados experimentais de equilíbrio para a adsorção do corante azul de metileno utilizando (a) CDA, (b) COGH e (c) COGM, e ajuste dos modelos de isotermas.....	62
Figura 19 – Dados experimentais da cinética de adsorção do cromo (VI) para os adsorventes CDA e COGH.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Deslocamento Raman (cm^{-1}) das bandas D e G, obtidas a partir dos espectros de Raman das amostras de GRAP, OGH, COGH e CDA	44
Tabela 2 - Concentração dos elementos contidos nas amostras de OGH, CDA e COGH.....	48
Tabela 3 - Avaliação da influência do pH inicial da solução na capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelo CDA, COGH e COGM	50
Tabela 4 - Dados cinéticos de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes CDA, COGH e COGM.....	51
Tabela 5 - Valores dos parâmetros ajustados dos modelos cinéticos de adsorção do corante azul de metileno	55
Tabela 6 - Valores dos parâmetros ajustados dos modelos cinéticos de adsorção do corante azul de metileno	57
Tabela 7 – Parâmetros ajustados dos modelos de isotermas de adsorção a partir dos dados de equilíbrio para os adsorventes CDA, COGH e COGM.....	59
Tabela 8 - Dados cinéticos de adsorção dos íons cromo (III), utilizando como adsorvente CDA e COGH.....	63
Tabela 9 - Dados cinéticos de adsorção dos íons cromo (VI), utilizando como adsorvente o CDA e COGH.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDA	Carvão ativado da casca de coco de dendê
COGH	Carvão ativado impregnado com óxido de grafeno pelo método Hummers modificado
COGM	Carvão ativado impregnado com óxido de grafeno pelo método da 1-metil-2-pirrolidona
MEV	Análise de microscopia eletrônica de varredura
FTIR	Análise de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
TXRF	Análise de fluorescência de raios-X por reflexão total
DRX	Difração de raios-X
GIC	Grafite expansível
WEG	Grafite expandido
OGM	Óxido de grafeno pelo método 1-metil-2-pirrolidona
GRAP	Grafite obtido a partir de pilhas de zinco- carbono exauridas
OGH	Óxido de grafeno obtido pelo método Hummers modificado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Pilhas	15
2.2	Grafeno	16
2.2.1	Óxido de grafeno.....	17
2.3	Impregnação do carvão ativado com óxido de grafeno	18
2.4	Adsorção	20
2.4.1	Estudo do equilíbrio de adsorção	21
24.1.1	<u>Modelo de Langmuir</u>	21
24.1.2	<u>Isoterma de Freundlich</u>	22
24.1.3	<u>Isoterma de Redlich-Peterson</u>	22
2.4.2	Estudo da cinética de adsorção	23
24.2.1	<u>Modelo cinético de pseudoprimeira ordem</u>	24
24.2.2	<u>Modelo cinético de pseudosegunda ordem</u>	24
24.2.3	<u>Modelo cinético de Elovich</u>	25
24.2.4	<u>Modelo cinético de difusão intrapartícula</u>	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	Coleta e desmantelamento das pilhas	26
3.2	Seleção do poluente a ser tratado e do adsorvente	26
3.3	Síntese de óxido de grafeno	26
3.4	Impregnação de óxido de grafeno em carvão ativado	29
3.5	Caracterização dos adsorventes produzidos	31
3.5.1	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
3.5.2	Análise de espectroscopia Raman.....	31
3.5.3	Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier(FTIR)	32
3.5.4	Análise de difração de raios-X (DRX).....	32
3.5.5	Fluorescência de raios-X por reflexão Total (TXRF)	33
3.5.6	Análise de fisissorção de Nitrogênio (N ₂).....	33
3.6	Preparo das soluções de adsorbato	34
3.6.1	Determinação da Concentração de adsorbato	34

3.7	Avaliação da capacidade de adsorção dos adsorventes produzidos.....	35
3.7.1	Avaliação da influência do pH da solução na capacidade de adsorção	36
3.8	Estudo da cinética de adsorção.....	37
3.8.1	Estudo do equilíbrio de adsorção	38
3.8.2	Avaliação da capacidade de adsorção do COGH e CAD na remoção de metais e agroquímicos	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1	Análises de caracterização.....	40
4.1.1	Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
4.1.2	Espectroscopia Raman	43
4.1.3	Análise de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	45
4.1.4	Análise de difração de raios-X (DRX).....	46
4.1.5	Análise de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)	47
4.1.6	Análise de fisissorção de N ₂	49
4.2	Ensaio de adsorção	50
4.2.1	Avaliação da influência do pH da solução na capacidade de adsorção	50
4.2.2	Estudo cinético de adsorção	51
4.2.3	Dados de equilíbrio de adsorção.....	58
4.2.4	Ensaio preliminares da capacidade de adsorção do COGH e CAD na remoção de metais e agroquímicos.....	62
5	CONCLUSÃO	67
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

A geração de poluentes em processos industriais, tais como indústrias de papel e celulose, bebidas, cerâmica, cosméticos, têxtil, alimentos, galvanoplastia, curtimento de couro e tintas, representam uma ameaça ao meio ambiente (DEBNATH et al., 2015; ANDRONIC e DUTA, 2014).

Assim, nos diferentes setores geradores de resíduos, sejam eles industriais, agrícolas ou domésticos, ocorre um crescente e difundido uso de compostos químicos nocivos, gerando rejeitos sólidos, líquidos e gasosos (ABD-ELHAMID et al., 2019). No âmbito dos resíduos líquidos, há preocupação pelo aumento da concentração de substâncias tóxicas em ambientes aquáticos, o qual compromete a qualidade da água e vem prejudicando a preservação da fauna e flora (SOLOMON; THOMPSON, 2003). Entre as substâncias de grande destaque presentes em tais resíduos líquidos, pode-se citar os corantes têxteis, agroquímicos e metais. A presença desses contaminantes na água pode comprometer o seu consumo, como por exemplo, por componentes cancerígenos, mutagênicos e vários outros potenciais danos à saúde humana e animal dependendo do tipo de poluente avaliado (ABD-ELHAMID et al., 2019).

Evidencia-se também um grande crescimento na contaminação do solo pelo descarte de resíduos sólidos perigosos em locais inapropriados como aterros e lixões. Esse tipo de resíduo, ao ficar exposto às intempéries, pode contaminar o meio ambiente pela lixiviação de compostos poluentes, percolando no solo e atingindo os lençóis freáticos e águas superficiais, observando-se a sua propagação. Resíduos das baterias e pilhas, são exemplos de resíduos sólidos perigosos, com grande ameaça ao meio ambiente e à saúde humana pela presença de metais pesados. Portanto, é de grande relevância a elaboração de soluções sustentáveis e viáveis a nível técnico, econômico e ambiental para recuperar materiais de valor agregado dos resíduos de baterias e pilhas para diferentes aplicações, como o tratamento de águas contaminadas (FARZANA et al., 2018).

Diante da necessidade de criação de alternativas para aprimorar os sistemas de tratamento de águas residuais, devem ser desenvolvidas ações com intuito de eliminar compostos recalcitrantes. Considerando que as técnicas de

tratamento fundamentadas em processos de coagulação/floculação, seguidos de separação por flotação ou decantação, apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado, mas são ineficazes na remoção completa de cor e de alguns compostos orgânicos dissolvidos, como é o caso de corantes, agroquímicos, entre outros, além da geração de lodo, que requer destinação adequada (KUNZ et al. 2002).

Entre as técnicas de tratamento alternativas, com potencial de emprego complementar aos métodos convencionais, a adsorção tem despertado grande interesse por remover eficientemente e de forma seletiva poluentes presentes em corpos d'água. Isso se dá, devido à sua alta seletividade e estrutura porosa, o que permite a separação com um custo energético baixo. Os adsorventes mais comumente empregados no tratamento de efluentes líquidos são os carvões ativados, os quais possuem alta área superficial e diferentes tipos de grupos funcionais na superfície (CHAN et al., 2012). Porém, apesar da elevada eficiência de adsorção do carvão ativado, a impregnação da sua estrutura com materiais como o óxido de grafeno pode aumentar a remoção de determinados poluentes, visto que o grafeno se tornou um material promissor devido ao seu método simples de síntese e a suas características, como a elevada condutividade elétrica, alta resistência mecânica e grande área de superfície, usinabilidade e inércia química (DURU et al., 2016).

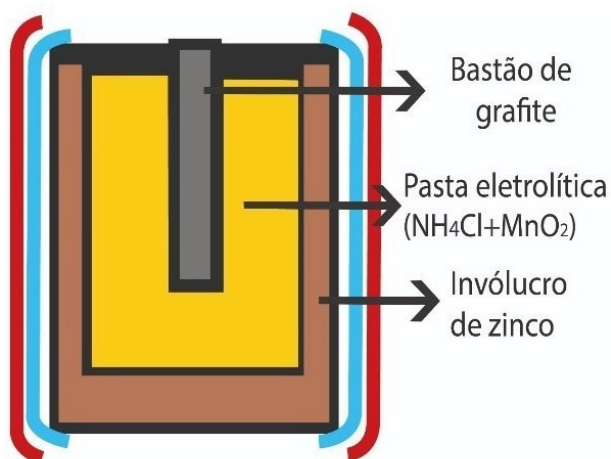
Deste modo, o objetivo deste estudo foi avaliar a remoção de contaminantes da água, por adsorção em carvão ativado impregnado com óxido de grafeno. Para tanto, foram aplicadas diferentes metodologias para a produção de óxido de grafeno, a partir do grafite obtido de pilhas de zinco-carbono esgotadas. Além disso, avaliou-se dados cinéticos e de equilíbrio para o processo de adsorção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Pilhas

Entre os tipos de pilha com maior comercialização no Brasil, estão as pilhas denominadas de zinco-carbono. Essas pilhas foram desenvolvidas por Georges - Lionel Leclanché (1866), sendo classificadas como secas e primárias. Tal como o nome sugere, esse tipo de pilha é composto principalmente de zinco e carbono, contendo ainda uma barra de grafite situada em seu centro. Ao redor do bastão de grafite há uma pasta eletrolítica composta de dióxido de manganês (MnO_2), carvão em pó (C) e cloreto de amônio (NH_4Cl), cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e água (H_2O), conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Ilustração do interior de uma pilha zinco-carbono.



Fonte: Autoria própria (2021).

Assim, ao final de sua vida útil das pilhas, os produtos químicos contidos nestas podem ser lixiviados no solo e causar ameaça ambiental e à saúde humana ao poluir o solo e a água (FARZANA et al., 2018). Uma possibilidade para contornar a situação é a reciclagem das pilhas usando a aplicação dos compostos recuperados em diversas áreas. Dentre as possibilidades de destinação, podemos citar a produção de catalisadores à base de óxido de zinco, que utilizam o invólucro da pilha como matéria prima, a produção de catalisadores de óxido de zinco-manganês produzidos com o material

encontrado na pasta eletrolítica da pilha zinco-carbono exaurida e no caso do grafite como possível matéria-prima para a produção de óxido de grafeno.

Em um estudo realizado por Duarte (2019) foi relatada a utilização do invólucro de zinco e da pasta eletrolítica de pilhas zinco-carbono exauridas para a obtenção de catalisadores aplicados de forma sustentável para o tratamento de efluentes líquidos contendo corantes. Assim, o estudo determinou que a degradação do corante azul reativo 5G pelo catalisador produzido pelo invólucro de zinco foi de 92,85%, a partir de uma solução de concentração inicial de 100 mg L⁻¹. Para o catalisador produzido com a pasta eletrolítica, determinou-se capacidade de degradação do corante vermelho reativo 4B de 99,85% (concentração inicial de 100 mg L⁻¹), evidenciando a potencialidade do preparo de diferentes catalisadores a partir de compostos extraídos de pilhas exauridas. Prado (2019), também indicou a possibilidade de aplicação do bastão de grafite de pilhas zinco-carbono para a sintetização de materiais a base de grafeno, apresentando-se como um material tecnológico com diversas aplicações.

2.2 Grafeno

O grafeno apresenta uma estrutura nanométrica bidimensional de átomos de carbono fortemente coesiva, com superfície plana e configuração atômica hexagonal (MANJARRÉS; GÓMEZ; HERRERA, 2011). É um material com propriedades notáveis: resistência mecânica que permite suportar pressões superiores a 1,060 GPa e condutividade térmica de aproximadamente 3000 W m⁻¹ K⁻¹, alta superfície específica (2630 m² g⁻¹) quando comparado a nanotubos de carbono (1315 m² g⁻¹), sendo que, a partir dessa configuração, são reveladas algumas das propriedades eletrônicas, mecânicas, óticas, térmicas e químicas desse composto (TORRES et al., 2011). Dessa forma, esse material vem sendo extensivamente estudado visando-se a aplicações na área eletrônica, de catálise, sensores, conversão e armazenamento de energia, entre outras (CHEN et al., 2013).

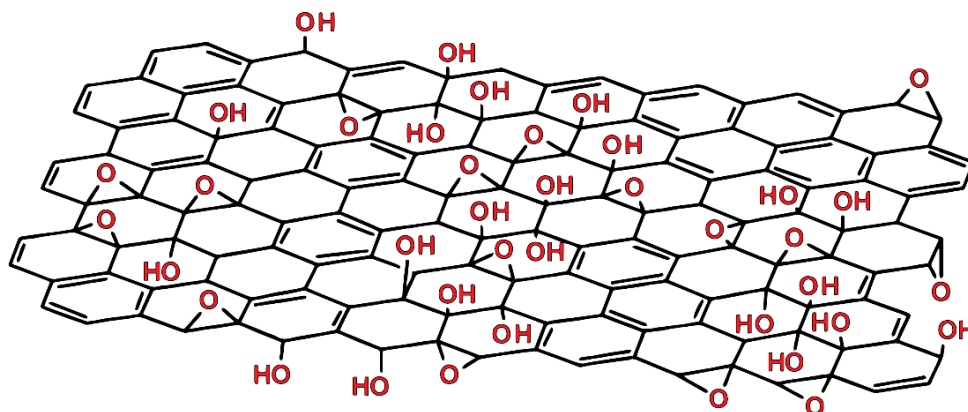
Assim, o grafeno gerou um entusiasmo na comunidade científica, sendo que ele é constituído a partir do grafite, um precursor de baixo custo e um dos alótropos mais abundantes encontrados na natureza (MEDRANO; ROSU; GONZÁLEZ, 2012). O desenvolvimento e aperfeiçoamento da produção de

grafeno é de grande importância tecnológica devido às suas excelentes propriedades e inúmeras possibilidades potenciais de aplicações.

2.2.1 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno apresenta uma estrutura muito similar com a do grafite oxidado. No entanto, o composto apresenta grupo funcionais em seu plano basal que o diferencia, como a carboxila (-COOH), a hidroxila (-OH) e o grupo epóxi (C-O-C). Tais grupos funcionais podem variar na estrutura do óxido de grafeno conforme a rota escolhida para sua obtenção. A rota para obtenção do óxido de grafeno juntamente com o preparo do grafite precursor influencia no nível de oxidação (MARASCHIN, 2016). O óxido de grafeno pode ser obtido pela separação das folhas de óxido de grafite (grafite oxidado), por exemplo, por meio ultrassônico. Na Figura 2, representa-se uma possível configuração da estrutura molecular do óxido de grafeno.

Figura 2 - Ilustração de uma possível estrutura do óxido de grafeno.



Fonte: MARASCHIN (2016).

O óxido de grafeno é sintetizado a partir da oxidação do carbono proveniente do grafite, podendo apresentar sítios ativos, que podem ser funcionalizados, com afinidade de remoção de íons de metais pesados e poluentes orgânicos (DURU et al., 2016). Desta maneira, a aplicação do óxido de grafeno na remoção de poluentes tem sido relacionada a seus componentes ou derivados (XING; ZHUANG; WANG, 2019).

Entre as principais formas de produção do óxido de grafeno, podemos citar a síntese por processos mecânicos e químicos. A síntese do óxido de grafeno por processos químicos, baseia-se no emprego de substâncias químicas para auxiliar na esfoliação do grafite (CHEN et al., 2013). Dentre as rotas químicas, no método da síntese do óxido de grafeno com 1-metil-2-pirrolidona, utiliza-se o conceito de compostos de intercalação de grafite (GICs — Grafite expansível). Desta maneira, o grafite natural é geralmente usado como material de partida cujas forças de ligação são fracas, podendo ser do tipo forças de Van der Waals. O espaçamento existente entre as folhas do óxido de grafeno sobrepostas pode proporcionar uma expansão acentuada, de modo a formar uma estrutura expandida, e assim, permitir uma esfoliação fácil de grafite em fase líquida (WEG — Grafite expandido) (MARIN, 2017).

Outro método químico reportado na literatura, foi proposto por Hummers e Offeman (1958), o qual segue um procedimento eficiente e amplamente aplicado no meio científico, também baseado na esfoliação química do grafite por ácidos orgânicos fortes e agentes oxidantes. Esse método foi desenvolvido para a preparação de óxido grafítico a partir de grafite, que é essencialmente um material anidro.

2.3 Impregnação do carvão ativado com óxido de grafeno

Atualmente, com o aprimoramento dos estudos, buscam-se técnicas viáveis e econômicas para a produção de adsorventes. Dentre alguns eficientes adsorventes para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, destaca-se o carvão ativado de origem vegetal (AL-DEGS et al., 2008). Algumas das características do carvão ativado que proporcionam boa capacidade adsorptiva são a presença de grande quantidade de sítios ativos na superfície do material, distribuição homogênea de poros e elevada área de contato entre carvão ativado e contaminante (SARICI-ÖZDEMİR, 2014). Na perspectiva de maximizar ainda mais a eficiência de adsorção do carvão ativado, estudos propõem alterações químicas e físicas no procedimento de produção deste (COLPANI, 2012), ou ainda a impregnação dele com outros materiais (MARIN, 2017). Neste contexto, indica-se a possibilidade do óxido de grafeno como material impregnante, o qual,

devido a sua estrutura e, características químicas e físicas peculiares, é considerado um dos melhores materiais da atualidade (GUO; LI, 2011).

Assim, as vantagens apresentadas pelo carvão ativado de alta capacidade de adsorção e estruturas poliaromáticas (ZHOU et al., 2012) podem ser exploradas para serem conjugadas com o composto óxido de grafeno produzido pelo reaproveitamento de pilhas exauridas. Assim, busca-se reduzir o fator de custo do adsorvente produzido e otimizar a produção de um composto que possua uma adsorção de alto desempenho (ABD-ELHAMIDA, KAMOUN, *et al.*, 2019). No estudo de Marin *et al.* (2019), utilizou-se óxido de grafeno produzido pelo Hummers modificado, funcionalizado com $MnFe_2O_4$ e suportado em carvão ativado para a adsorção de glifosato em coluna de leito fixo. O pH que favoreceu o processo se situou entre os valores de 2,29 e 6,14, sendo fixados para os testes o pH de 4,7 e a concentração de 20 mg L^{-1} . Houve melhor desempenho em concentrações maiores, devido à existência de zonas de transferência de massa menores, maior altura útil e menores tempos de operação e de ruptura (MARIN et al., 2019). A capacidade de adsorção máxima de glifosato foi de $6,778 \text{ mg g}^{-1}$, considerada satisfatória, e representada pela isoterma de Langmuir.

Já o estudo proposto por Abd-Elhamid et al. (2019) avaliou a eficácia adsorvente proveniente do carvão ativado com óxido de grafeno na remoção de corantes catiônicos industriais. Desta maneira, foram avaliados os corantes azul de metileno e violeta cristal, sendo que para o azul de metileno foi considerada uma faixa de pH de 1,5 a 12, e observou-se que quanto maior era o pH, maior era a adsorção promovida. Já para o violeta cristal a faixa de pH variou de 2,5 a 9, porém esse corante apresentou um melhor desempenho para o pH 3. Assim, foi realizada uma solução inicial de 1000 mg L^{-1} , variando-se a concentração entre 40, 80, 60 e 100 mg L^{-1} , em que a remoção dos corantes melhorava conforme ocorria o aumento da concentração inicial. A capacidade de adsorção para o violeta cristal foi de 70 mg g^{-1} , e para o azul de metileno foi de 147 mg g^{-1} , sendo representada pela isoterma de Langmuir.

Em estudo proposto por Marin (2017), realizou-se a remoção do flúor pela utilização de carvão ativado suportado com óxido de grafeno funcionalizado com $ZrCl_4$. A remoção do flúor ocorreu em sistema de batelada, sob condição de pH 2, agitação de 130 rpm, temperatura de 30°C e concentração de flúor entre

20 e 40 mg L⁻¹, sendo alcançada maior eficiência em concentrações maiores. A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 3,90 mg g⁻¹. Assim, percebe-se, a partir dos estudos de Marin (2017), Marin et al. (2019) e Abd-Elhamid et al. (2019), que o óxido de grafeno possui amplo potencial de aplicação como adsorvente para a desfluoretação, remoção de glifosato e corantes catiônicos, entre outros tipos de poluentes.

2.4 Adsorção

A adsorção consiste no fenômeno de interação de moléculas presentes no adsorbato (fase líquida ou gasosa) com o adsorvente (fase sólida), em que os poluentes ficam adsorvidos nos sítios ativos do adsorvente. Essa técnica é amplamente aplicada devido a seu custo-benefício, simples operação e alta eficiência (MESHKO et al., 2001). Esse fenômeno geralmente depende das características do material sólido, em especial a força com que as moléculas podem ficar ligadas a esses sítios que compõem o adsorvente. A quantidade de moléculas adsorvidas pela superfície depende das condições e características da mesma, incluindo temperatura, pressão, distribuição de energia superficial e área de superfície do sólido (MA et al., 2020).

O processo de adsorção pode ser classificado em dois tipos: a adsorção física e a química. A adsorção física (fisissorção) é o resultado de uma interação fraca entre superfície sólida e o adsorbato, sendo a ligação facilmente reversível. Por outro lado, a adsorção química pode ocorrer por ligações como as covalentes, apresentando-se um processo de difícil reversibilidade, visto a significativa quantidade de energia necessária para remover moléculas quimicamente adsorvidas. Além das ligações evidenciadas, a adsorção química também pode ocorrer por ligações primárias do tipo iônica, covalente ou metálicas (MONDAL; SAMANTA, 2019).

Em ensaios de adsorção é comum a análise da cinética e do equilíbrio do processo, visando à determinação do tempo de equilíbrio e da capacidade máxima de adsorção do material. Ademais, faz-se necessária a utilização de materiais que possuam capacidade adsorvente eficaz, apresentando características químicas, estruturais e morfológicas que propiciem afinidade

adequada com o adsorbato. A avaliação da capacidade de adsorção de um adsorvente pode ser realizada a partir da Equação (1).

$$q = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

Em que:

q = Capacidade de adsorção (mg g⁻¹)

C₀ = Concentração inicial (mg L⁻¹)

C_e = Concentração de equilíbrio (mg L⁻¹)

V = Volume (L)

m = Massa (g)

2.4.1 Estudo do equilíbrio de adsorção

A interpretação do estudo do equilíbrio de adsorção depende de condições como: estrutura do adsorvente, heterogeneidade de superfície e interações entre as moléculas. Desta maneira, na adsorção fluido/sólido, as alterações energéticas importantes podem ser derivadas de princípios físicos/químicos, e diferentes tipos de isotermas (modelos matemáticos) podem ser descritos por meio de uma equação. O ajuste desses modelos matemáticos aos dados de equilíbrio de um processo fornece as constantes das equações, importantes para a caracterização do sistema de adsorção em estudo. Em meio aos diversos modelos de isotermas apresentados na literatura, podemos citar como os mais aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich, derivando-se a partir destes vários outros modelos, como o de Redlich-Peterson.

2.4.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é usado para representar o comportamento no equilíbrio obtido pela análise de dados (isoterma de adsorção), fundamentado nas hipóteses de que todas as moléculas são adsorvidas sobre sítios definidos, distribuídos homogeneamente sobre a superfície do adsorvente, e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula, ou seja, ocorre adsorção em

monocamada (LANGMUIR, 1918). Pode-se expressar esse modelo pela Equação (2).

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Em que:

q = Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1})

q_{max} = Capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg g^{-1})

b = Constante de equilíbrio de adsorção (L mg^{-1})

C_e = Concentração na fase líquida, no equilíbrio (mg L^{-1})

2.4.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é aplicável nos casos em que a superfície é altamente heterogênea com adsorção em multicamadas, ou seja, adsorção em várias camadas continuamente (FREUNDLICH, 1906).

O modelo matemático que descreve a isoterma de Freundlich é expresso pela Equação (3).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Em que:

q = Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1})

C_e = Concentração na fase líquida no equilíbrio (mg g^{-1})

K_f = Afinidade do adsorvente (mg g^{-1})

n = Grau de heterogeneidade da superfície

2.4.1.3 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é a combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo semelhante à de Freundlich em altas

concentrações e parecida com a de Langmuir em baixas concentrações (REDLICH e PETERSON, 1959). Esse modelo é expresso pela Equação (4).

$$q = \frac{A C_e}{1 + B C_e^{n_R}} \quad (4)$$

Em que:

q = Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1})

C_e = Concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1})

A = Afinidade do adsorvente (L g^{-1})

B = Grau de heterogeneidade da superfície (L mg^{-1})

n_R = Concentração na fase líquida no equilíbrio

2.4.2 Estudo da cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção descreve a quantidade de soluto removido de uma solução em relação ao tempo. Assim a adsorção tem continuidade ao longo do tempo até o equilíbrio dinâmico ser estabelecido, na qual as taxas de transferência de massa entre o adsorbato e o adsorvente são iguais (KARMAKER; SINTAHA; SAHA, 2019). Para esse estudo, são apresentados na literatura diversos modelos cinéticos que visam descrever os fenômenos de transferência de massa que envolvem a interação adsorvente/adsorbato. Cada modelo cinético apresenta características e considerações específicas, que podem auxiliar na compreensão dos processos envolvidos na adsorção, por meio da análise do comportamento dos dados experimentais relativos à capacidade de adsorção de um adsorbato ao longo do tempo. Conseqüentemente, a análise dos dados cinéticos permite descrever características do processo conforme modelo matemático que melhor se ajuste ao comportamento observado. Entre os modelos comumente empregados, podemos citar os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e Elovich e difusão intrapartícula.

2.4.2.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem, proposto por Lagergren (1898), foi descrito para um sistema sólido/líquido, o qual avalia a capacidade de adsorção de sólidos. Esse modelo é definido segundo a Equação (5).

$$q(t) = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

Em que:

$q(t)$ = Quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1})

q_e = Quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1})

k_1 = Constante de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1})

2.4.2.2 Modelo cinético de pseudosegunda ordem

No modelo de pseudosegunda ordem, segundo Ho e McKay (1999), avalia-se que a taxa de adsorção do sólido é proporcional à concentração do adsorbato no adsorvente (FERREIRA, 2014). Esse modelo é descrito pela Equação (6).

$$q(t) = q_e \frac{q_e k_2 t}{q_e (k_2 t) + 1} \quad (6)$$

Em que:

$q(t)$ = Quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1})

q_e = Quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1})

k_2 = Constante de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

2.4.2.3 Modelo cinético de Elovich

O modelo de Elovich é habitualmente aplicado para superfícies adsorventes heterogêneas, sendo usado para analisar a cinética de adsorção, e descreve assim a adsorção química (TURNER, 1975). Esse modelo é representado pela Equação (7).

$$q(t) = b \ln(a b) + b \ln(t) \quad (7)$$

Na qual:

a = Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

b = Parâmetro relacionado à energia de ativação envolvida na quimissorção (g mg^{-1})

2.4.2.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula contempla o mecanismo de difusão do processo de adsorção, sendo um modelo usado para descrever as etapas relacionadas com a difusão das moléculas no adsorvente (WEBER e MORRIS, 1963). Esse modelo é descrito pela Equação (8).

$$q(t) = k_{id} t^{1/2} + c \quad (8)$$

Em que:

t = Tempo de contato (h)

k_{id} = Constante da taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1/2}$)

c = Constante relacionada com a resistência à difusão

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta e desmantelamento das pilhas

As pilhas coletadas e usadas neste estudo são do tipo zinco-carbono, sendo que a aquisição foi realizada em pontos de coleta de pilhas na cidade de Francisco Beltrão/PR. Após a coleta as pilhas foram abertas e se retirou o bastão de grafite, o qual foi utilizado como matéria-prima para a produção do óxido de grafeno. Priorizou-se o uso de pilhas da marca Panasonic®, para melhor homogeneização da composição do grafite utilizado como matéria prima. Os demais componentes das pilhas, não utilizados neste estudo, foram destinados a outros estudos do grupo de pesquisa. Neste caso, são empregados processos de recuperação de compostos a base de zinco e manganês, utilizados na produção de catalisadores utilizados no tratamento de poluentes como corantes têxteis.

3.2 Seleção do poluente a ser tratado e do adsorvente

Os poluentes avaliados foram selecionados como contaminantes de interesse potencial, sendo esses contidos em efluentes líquidos dos setores industrial e agrícola, sendo estes o corante azul de metileno, íons cromo (III) e (VI), e agroquímico 2,4D. Os adsorventes empregados nesta pesquisa foram preparados a partir do carvão ativado de origem vegetal (casca de coco de dendê) impregnado com óxido de grafeno, obtido por duas diferentes rotas.

3.3 Síntese de óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi produzido por dois métodos, sendo estes o método de Hummers modificado, seguindo metodologia proposta por Hummers e Offeman (1958), e o método com 1-metil-2-pirrolidona, conforme procedimentos descritos por Gu et al. (2009).

O método de Hummers modificado é constituído de algumas etapas para a preparação do óxido de grafeno (lavagem ácida, pré-oxidação e oxidação),

utilizando-se grafite juntamente com uma mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio. Na etapa de lavagem ácida, fez-se a retirada de impurezas do grafite em pó (30 g) pela esfoliação com ácido sulfúrico concentrado (500 mL) sob agitação constante por 1 h. Em seguida, realizou-se a separação da fase sólida por centrifugação (3000 rpm por 15 min), adicionou-se ao sólido resultante água destilada para ajuste do pH (pH neutro), e então fez-se a filtração a vácuo, seguida de secagem do sólido a 80°C por 12 h.

Na segunda etapa do método Hummers modificado, a pré-oxidação, utilizaram-se 10 g do grafite submetido a lavagem ácida, sendo acrescentados 36 mL de ácido sulfúrico P.A., 5 g de pentóxido de fósforo e 5 g de persulfato de potássio. A mistura foi adicionada em um balão de fundo chato acoplado a um condensador, mantida sob agitação (300 rpm) para homogeneização durante 5 h, e o recipiente foi disposto em um banho de óleo a 80°C. Por fim, a mistura resultante foi acrescida de água destilada, com sucessivos ciclos de filtração e enxágue, até o pH da água de lavagem se aproximar da neutralidade, e a seguir realizou-se a secagem a 60°C por 12 h.

A última etapa do método Hummers modificado consistiu no processo de oxidação do grafite pré-oxidado. Para tanto, realizou-se uma nova reação contendo 2 g de grafite pré-oxidado, 46 mL de ácido sulfúrico P.A. e 6 g de permanganato de potássio. A mistura foi mantida em agitação para que a reação continuasse por 2 h. Após esse período, a solução obtida foi disposta em banho de gelo e foram adicionados lentamente à reação 92 mL de água destilada, de forma a garantir que a temperatura não ultrapassasse 50°C. Quando a temperatura se estabilizou, mais 2 horas de reação foram necessárias. Ao final, adicionaram-se aos poucos 100 mL de água e 5 mL de peróxido de hidrogênio (35%) até que a solução mudasse de cor, obtendo-se a coloração amarelo-dourada. Em seguida, despejou-se o conteúdo em uma solução 10% (v/v) de ácido clorídrico, para que a reação cessasse. Acrescentou-se, então, água destilada até a mistura perfazer 4 L, e ela foi deixada em repouso por 12 h. Após esse período, retirou-se o sobrenadante, e a solução foi disposta em banho ultrassom, por 15 minutos. Em seguida, foi realizada centrifugação a 3000 rpm por 15 minutos. Ao final, o conteúdo foi transferido para placas de Petri, em estufa a 70°C durante 12 h, para que a formação do filme ocorresse, como

apresentado na Figura 3, sendo este o material produzido denominado óxido de grafeno (OGH).

Figura 3 - Filme de óxido de grafeno a ser obtido.



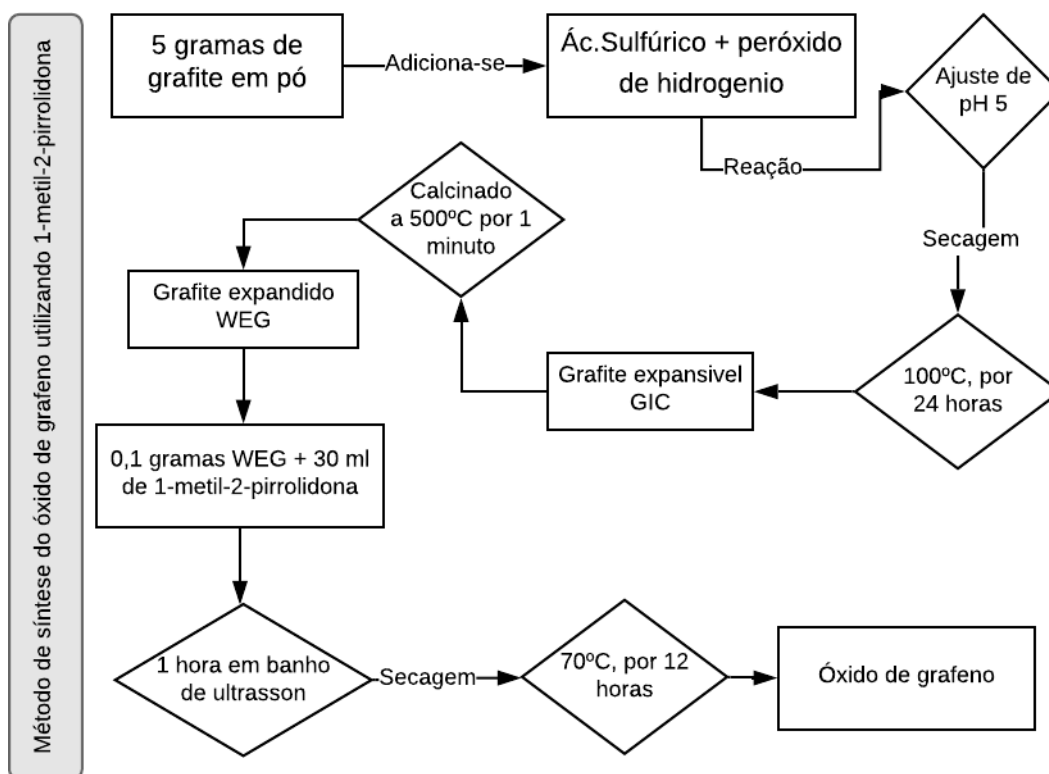
Fonte: A autoria própria (2021)

O segundo método avaliado neste estudo para a síntese do óxido de grafeno baseou-se na funcionalização com 1-metil-2-pirrolidona.

Nesse método, conforme proposto por Gu et al. (2009) e Marin (2017), ocorre um ataque ácido combinado com esfoliação térmica. Assim, o grafite em pó foi homogeneizado por cerca de 1 h em uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio (30%) na proporção 20:1 (v/v). A mistura obtida foi lavada com água destilada até atingir pH 5, e logo após foi seca a 100°C por 24 h.

O grafite expansível (GIC) obtido foi calcinado a 500°C durante 1 minuto, para que ocorresse um aumento repentino na dimensão perpendicular às folhas de grafeno. Em seguida, 0,1 g de grafite expandido (WEG) foi dispersos em 30 mL de 1-metil-2-pirrolidona e a mistura foi disposta em banho de ultrassom até a completa esfoliação (aproximadamente 1 hora), obtendo-se o óxido de grafeno em solução. Depois a solução passou por um processo de filtração a vácuo, e foi seca a 70°C por 12 horas, para obter-se o óxido de grafeno em pó pelo método da 1-metil-2-pirrolidona. Na Figura 4, apresenta-se uma visão simplificada do processo para a obtenção do óxido de grafeno por esse método (OGM).

Figura 4 - Método para obtenção do grafeno.



Fonte: Adaptado de Gu et al. (2009)

3.4 Impregnação de óxido de grafeno em carvão ativado

A impregnação do óxido de grafeno produzido por ambos os métodos descritos anteriormente foi realizada em carvão ativado de casca de coco de dendê (CDA). A metodologia seguida foi apresentada por Marin (2017), sendo uma técnica de impregnação por evaporação.

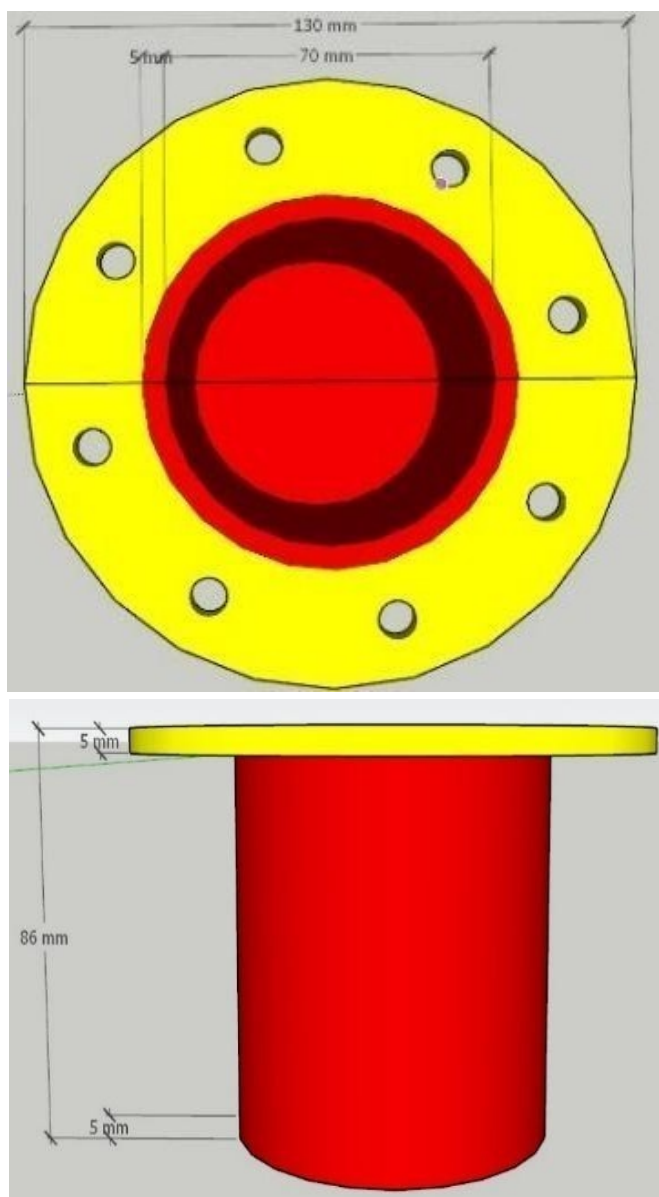
Assim, para cada 0,2 g de óxido de grafeno foram adicionados 6 g de carvão ativado de origem vegetal, juntamente com 20 mL de água destilada com pH 2, (ajustada com solução de HCl 1 mol L⁻¹), em um cadinho de porcelana. Em seguida, a solução foi deixada sob agitação em um banho de óleo à temperatura de 80°C até a completa evaporação da fase líquida. O material foi acondicionado no reator e calcinado em forno mufla a 300°C por 3 h, com rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹. A partir da impregnação, foram preparados dois adsorventes, sendo um deles obtido a partir de óxido de grafeno obtido pelo

método Hummers modificado (COGH) e outro produzido via o método com 1-metil-2-pirrolidona (COGM).

O reator utilizado para o processo de impregnação do óxido de grafeno em carvão ativado foi um reator batelada (86 mm x 80 mm), de aço inox, contendo uma tampa para isolá-lo do oxigênio externo e também aumentar sua pressão.

Na Figura 5, segue o modelo simplificado do projeto do reator batelada.

Figura 5 - Reator batelada.



Fonte: Autoria própria (2021).

3.5 Caracterização dos adsorventes produzidos

Após o preparo do óxido de grafeno pelos diferentes métodos e também da impregnação em carvão ativado, foi realizada a caracterização físico-química e morfológica dos adsorventes produzidos. Eles foram caracterizados por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) e análise de fisissorção de N₂. Essas análises foram realizadas na busca pela compreensão das características dos materiais que podem favorecer ou não o processo de adsorção. Além disso, buscou-se com essas análises ter embasamento para a melhoria de propriedades adsorptivas dos materiais produzidos mediante características observadas. Por fim, pretendeu-se, com a caracterização, identificar se o material produzido na síntese do óxido de grafeno realmente se tratava do composto de interesse.

3.5.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise MEV foi realizada por um microscópio eletrônico de alta resolução (Marca: Hitachi, Modelo: 3000), sendo efetuada pela Central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco. Os adsorventes utilizados na análise foram dispersos em fita de carbono e cobre, na qual ocorreu a incidência de um feixe de elétron (15 kV) promovendo a interação com a amostra, emitindo sinais detectados e ampliados para o equipamento (em aproximações variadas), referente a informações sobre a morfologia do adsorvente avaliado. Essa análise possibilita a visualização ampliada da superfície do material e das características micro e nanoestruturais de suas amostras sólidas.

3.5.2 Análise de espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma análise utilizada para a caracterização de materiais, sendo uma técnica baseada no espalhamento da luz sobre a amostra.

Assim, à medida que a energia dos fótons é espalhada em relação à radiação, ocorre o surgimento das frequências das bandas espectrais, ou deslocamento Raman (cm^{-1}). Estas correspondem aos níveis rotacionais e vibracionais das moléculas, contendo informações sobre a estrutura atômica da amostra (SANTOS,2015). As amostras dos adsorventes utilizados na espectroscopia foram submetidas a um laser de 532 nm, com ajuste de 40x nas lentes do microscópio, com abertura de 200 μm no monocromador, com tempo de aquisição de 5 vezes de 60 s. Essas análises foram realizadas na Universidade Federal do Pampa – Campus Bagé, utilizando-se um sistema de microposicionamento B&W Tek com um monocromador Andor Shamrock 303i.

3.5.3 Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR é utilizada para obter informações sobre os grupos funcionais presente na amostra. Ela mede a frequência vibracional que cada material apresenta, caracterizando a quantidade de luz absorvida na região infravermelha em uma faixa de comprimento de onda de 450 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações. Para a análise, as amostras de adsorventes foram maceradas e misturadas com uma pequena quantidade de brometo de potássio (KBr) e prensadas até a formação de uma pastilha fina. No caso, utilizou-se um espectrofotômetro FTIR (Marca: PerkinElmer, Modelo: Frontier) disponível na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco.

3.5.4 Análise de difração de raios-X (DRX)

A análise DRX tem a função de caracterizar as microestruturas dos materiais cristalinos. Ela foi realizada por um difratômetro de raios-X (Marca: Rigaku, Modelo: MiniFlex 600), operado com velocidade de varredura de 2 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, passo 0,02 θ , modo contínuo de 3 a 90, pela Central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco.

3.5.5 Fluorescência de raios-X por reflexão Total (TXRF)

Nessa análise, determinou-se as concentrações elementares das amostras pela técnica TXRF. Para realizar essa análise, foram utilizados 30 mg de amostra em 2,5 mL de solução Triton™ X-100 (Sigma Aldrich) a 1% e 150 µL de solução padrão de gálio (1000 mg L^{-1}), sendo os refletores utilizados de quartzo foram preparados com solução RBS 50™ 5%, ácido nítrico 10% e água Mili-Q, seguido por processo de secagem (80°C) e adição de 5 µL de silicone em isopropanol no centro do refletor, após foi adicionado 5 µL da amostra preparada no refletor e deixado por 12 horas em temperatura ambiente. Os refletores de quartzo foram irradiados por um feixe de molibdênio com uma energia de 20 KeV durante 400s, e os raios-X característicos emitidos pela amostra avaliados por um detector semicondutor. Essa análise foi realizada por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios-X por reflexão total (Marca: Bruker, Modelo: S2 PICOFOX) na Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Unioeste – Campus Toledo.

3.5.6 Análise de fisissorção de Nitrogênio (N_2)

Foi realizada a análise de área específica e porosidade (volume de poros e diâmetro médio de poros) do carvão ativado (CDA), óxido de grafeno (OGH) e carvão ativado impregnado com óxido de grafeno (COGH) pelo método de fisissorção de nitrogênio (77 K) (BRUNAUER et al., 1938). Os dados de isotermas de fisissorção foram obtidos na Universidade Federal de Santa Maria, utilizando-se o analisador de superfície (Marca: Micromeritics, Modelo: ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer), e variando-se a pressão relativa de 10^{-6} a 1.

Conforme modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos, fez-se o tratamento dos dados das isotermas de adsorção obtidas. A morfologia dos materiais foi avaliada em termos de área específica (A_{sup}) por meio do método BET (BRUNAUER et al., 1938), o volume total de poros (V_p) pelo método do ponto único em p/p_0 de 0,995, e o diâmetro médio de poros (D_p) pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1951).

3.6 Preparo das soluções de adsorbato

As soluções de adsorbato foram preparadas em diferentes concentrações e valores de pH, de acordo com o ensaio a ser realizado. Para tanto, em para as soluções de azul de metileno, foi utilizado o corante azul de metileno P.A., sendo realizada a dissolução da massa referida a cada concentração requerida em água destilada. Posteriormente, realizou-se o ajuste de pH da solução por meio da adição de solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹. No caso das soluções de íons cromo (III) e (VI), fez a dissolução de nitrato de cromo (III) e óxido de cromo (VI), respectivamente, empregando-se água destilada como solvente e a massa apropriada para concentração aproximada de 140 mg L⁻¹, para a solução de cada uma das espécies. Neste caso, o pH das soluções foi ajustado para 3,0, procedendo-se da mesma forma descrita anteriormente. Para a solução do agroquímico 2,4D, a solução empregada apresentava uma concentração de 100 mg L⁻¹ com pH inicial igual a 2,0, sendo essa preparada a partir da diluição adequada em água destilada do composto comercial líquido, o qual apresentava concentração de 806 g L⁻¹.

3.6.1 Determinação da Concentração de adsorbato

O corante azul de metileno apresentou um comprimento de onda de maior absorção do corante em 665 nm, após a varredura realizada pelo Espectro de Absorção Ultravioleta (UV-Vis), modelo AquaMate Plus. Foi preparada ainda uma curva de calibração, com a leitura de absorbância de soluções de corante em diferentes concentrações. Assim, pelo método analítico foi possível determinar a concentração de azul de metileno de amostras desconhecidas por meio da equação de ajuste linear, equivalente à Equação (9), utilizando um intervalo de concentração do corante de 0 a 10 mg L⁻¹, com R² igual a 0,99986.

$$\text{Concentração (mg L}^{-1}\text{)} = 5,6088 \text{ Absorbância} \quad (9)$$

Para a determinação da concentração de íons cromo, foi empregada a análise em Espectrômetro de Absorção Atômica (modelo: PinAAcle 900T, marca: Perkin Elmer), sendo determinadas as concentrações de cromo total, tanto para os ensaios contendo apenas cromo (III), como para o cromo (VI). As medidas foram realizadas na Central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco. As leituras de concentração de 2,4D foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de 283 nm, sendo a concentração determinada pela Equação (10), na faixa de 0 à 125 mg L⁻¹ (R² = 0,9973).

$$\text{Concentração (mg L}^{-1}\text{)} = 132,27 \text{ Absorbância} \quad (10)$$

Após os ensaios de adsorção, a fase sólida (adsorvente) foi separada da fase líquida (adsorbato), por meio de filtração a vácuo com membrana PVDF de 0,22 µm, para a determinação da concentração dos íons cromo e para o 2,4D. As amostras provenientes de ensaios com o azul de metileno, foram submetidas a centrifugação (3000 rpm por 10 min), antes da realização das leituras de absorbância. Em todos os casos, foram realizadas diluições apropriadas, quando a concentração ultrapassava o limite estabelecido pela curva de calibração.

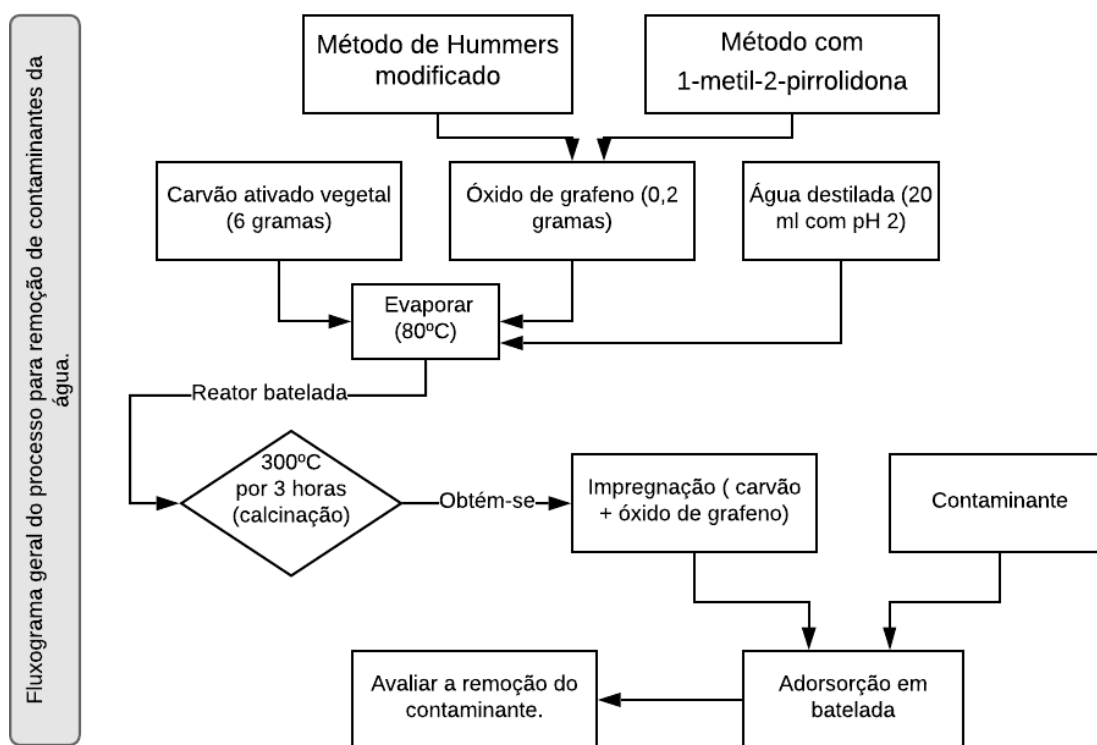
3.7 Avaliação da capacidade de adsorção dos adsorventes produzidos

Para a avaliação da capacidade de remoção de contaminantes de resíduos líquidos, foram utilizados como adsorventes os materiais sintetizados sendo eles o carvão ativado vegetal impregnado com óxido de grafeno produzido por diferentes rotas (COGH e COGM), além do carvão ativado puro (CDA) para comparação. Foram realizados ensaios cinéticos e de equilíbrio para avaliação da capacidade de remoção do corante azul de metileno.

Os ensaios de adsorção em batelada foram conduzidos mantendo-se a mistura de 0,25 g de adsorvente com 50 mL de solução de contaminante, sob agitação (100 rpm) em mesa agitadora orbital à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) por 6 horas. Após o tempo de contato, o adsorvente foi

separado da solução por centrifugação (3000 rpm por 10 min), sendo que o sobrenadante foi analisado visando-se à determinação da concentração residual do contaminante. A escolha da técnica adequada de quantificação dos contaminantes a serem adsorvidos depende do tipo de composto avaliado. Para análise de soluções de azul de metileno e 2,4D, foi empregada a análise em espectrofotômetro UV-Vis. No caso da análise da concentração de metais pesados, foi empregada a técnica de espectroscopia da absorção atômica. A capacidade de remoção do poluente foi determinada pela (1), que permitiu definir o desempenho de cada adsorvente produzido. Na Figura 6, apresenta-se um fluxograma sintetizando a sequência das etapas.

Figura 6 - Fluxograma do processo de impregnação de óxido de grafeno em carvão ativado e remoção de contaminante em solução aquosa.



Fonte: Autoria própria (2021).

3.7.1 Avaliação da influência do pH da solução na capacidade de adsorção

Foram estudadas as condições de pH inicial da solução de corante de azul de metileno, com o objetivo de determinar o pH de trabalho que resultasse

nas melhores condições de capacidade de adsorção do corante na faixa avaliada.

Assim, preparou-se uma solução de azul de metileno na concentração de 100 mg L^{-1} , adicionando-se 50 mL de solução de corante em cada erlenmeyer, sendo que cada uma das soluções teve o pH ajustado individualmente entre 3 e 7, o qual foi corrigido com soluções de NaOH 1 mol L^{-1} ou HCl 1 mol L^{-1} . Desta maneira, os erlenmeyers contendo a solução de corante com o pH ajustado receberam 0,25 g de massa de adsorvente e foram deixados sob agitação orbital de 100 rpm, por 6 horas em temperatura ambiente. Os adsorventes utilizados foram o CDA, COGH e COGM. Após decorrido o tempo de contato, o adsorvente foi separado da solução por centrifugação (3000 rpm por 10 min), realizada a diluição das amostras e prosseguindo-se a determinação da concentração residual do corante por análise em espectrofotômetro UV-Vis (665 nm).

3.8 Estudo da cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado por meio de ensaios de adsorção em batelada. Foram misturados 0,25 g de adsorvente e 50 mL de solução de contaminante com concentração inicial de azul de metileno de aproximadamente 100 mg L^{-1} e pH 5. No caso das soluções de Cr (III) e Cr (VI), a concentração inicial foi de aproximadamente 140 mg L^{-1} , sendo definido pH 3 para ambas as soluções. A mistura permaneceu em agitação constante a 100 rpm em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) por 6 horas, sendo coletadas amostras entre 5 min e 6 h do início da agitação. Ao final de cada ensaio, foram retiradas alíquotas de solução, as quais foram submetidas a centrifugação (3000 rpm por 10 min), e em seguida foram determinadas as concentrações do corante azul de metileno. Para os ensaios de adsorção utilizando o corante azul de metileno, após apropriada diluição das amostras, as leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de maior absorção do corante, sendo este de 665 nm.

A capacidade de remoção do poluente foi determinada pela Equação (1), definindo-se o desempenho de cada adsorvente avaliado, a partir das medidas de concentração residual do contaminante.

3.8.1 Estudo do equilíbrio de adsorção

Para a obtenção dos dados de equilíbrio, os ensaios de adsorção foram semelhantes aos do estudo cinético. Foi utilizada novamente a proporção de 0,25 g de adsorvente para 50 mL de solução de azul de metileno com pH inicial 5, sob agitação em 100 rpm e temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). A concentração inicial da solução variou de 10 a 1800 mg L⁻¹. Após 6 h de contato, a solução foi separada do adsorvente por centrifugação (3000 rpm por 10 min), para posterior diluição e determinação da concentração residual do corante azul de metileno em espectrofotômetro UV-Vis (665 nm). Por meio da Equação (1), foi determinada então a capacidade de adsorção de cada um dos adsorventes.

3.8.2 Avaliação da capacidade de adsorção do COGH e CAD na remoção de metais e agroquímicos

Para a avaliação da potencialidade de remoção de outros tipos de poluentes presentes em resíduos líquidos, foram realizados ensaios complementares, sendo obtidos dados cinéticos para a remoção de íons cromo (VI) e cromo (III). Além disso, um teste adicional foi feito com o agroquímico 2,4D em solução aquosa. No entanto, esses testes complementares foram feitos empregando-se apenas os adsorventes CDA e COGH.

Novamente, os ensaios de adsorção se deram em batelada, com 0,25 g de adsorvente e 50 mL de solução de contaminante, na concentração inicial de aproximadamente 140 mg L⁻¹ e pH 3 para os íons cromo e 100 mg L⁻¹ com pH inicial 2 para o 2,4D.

A mistura foi disposta em mesa agitadora orbital com agitação constante (100 rpm) e à temperatura ambiente. Foram realizadas amostragens de 5 min a 360 min de contato para os ensaios de remoção de íons cromo, e apenas uma coleta de amostra após 360 min para o 2,4D. Ao final de cada ensaio, foram retiradas alíquotas de solução, as quais foram submetidas à filtração em membrana PTFE de 0,22µm, e em seguida foi determinada a concentração do poluente na solução.

Para os ensaios em que foi avaliada a remoção de cromo, utilizou-se a espectroscopia de absorção atômica como forma de determinação da concentração, enquanto que para as soluções contendo o 2,4D as análises foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 283 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

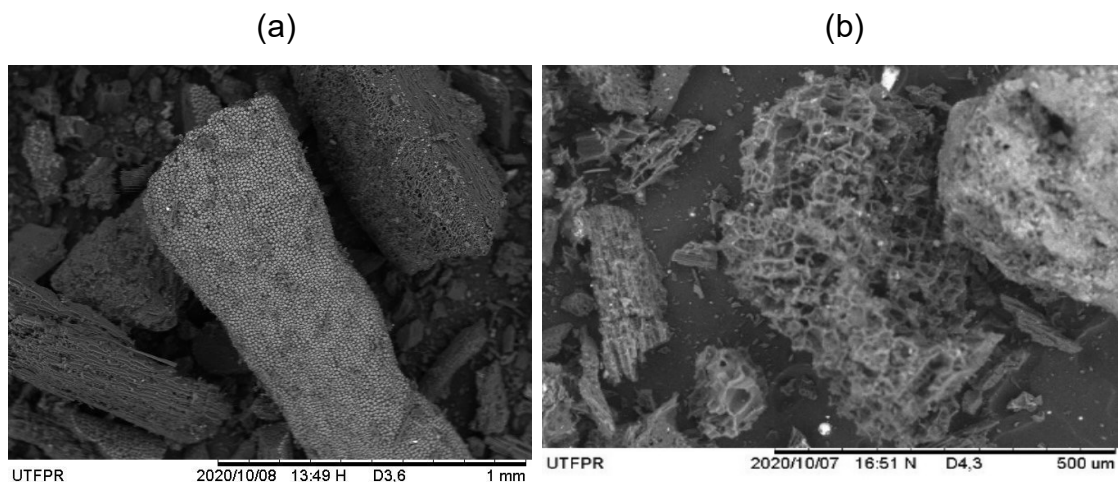
Tendo em vista que o adsorvente COGM, não apresentou resultados promissores em ensaios preliminares no tocante ao desempenho (dados não mostrados), não foram realizados todos os ensaios de adsorção para esse adsorvente, bem como a caracterização completa desse material. Dessa forma, o estudo completo de adsorção, bem como a caracterização dos materiais, foi realizado apenas para os adsorventes CDA e COGH.

4.1 Análises de caracterização

4.1.1 Análise de microscopia eletrônica de varredura (mev)

A análise de microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado de casca de coco de dendê está representada na Figura 7. As imagens MEV para a amostra apresentaram crateras irregulares, do tipo tubular, com aberturas circulares e acentuada microporosidade (RAMOS et al., 2009).

Figura 7 - Imagens do MEV das amostras de CDA com (a) ampliação de 100 vezes e (b) ampliação de 200 vezes.

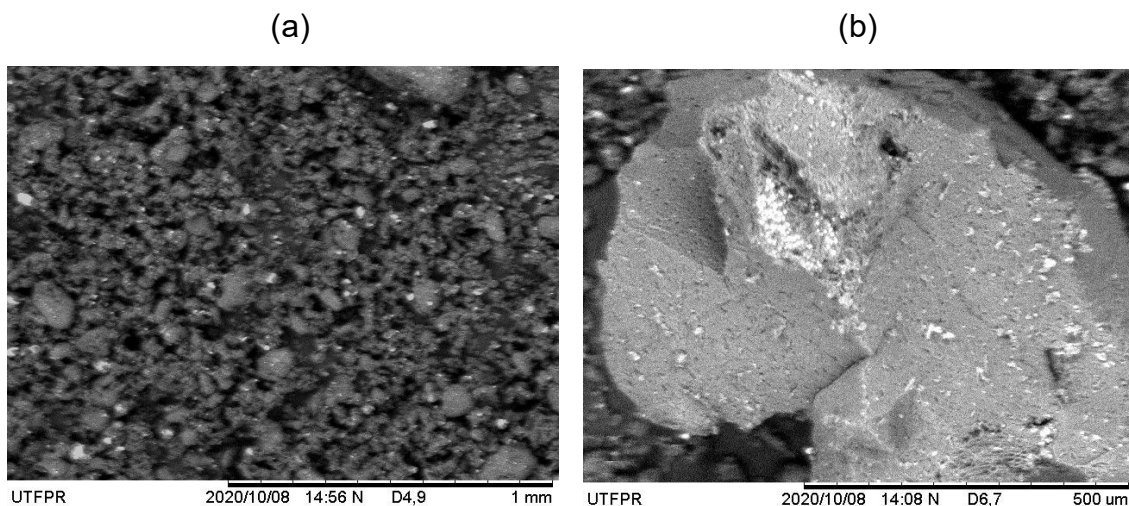


Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 8, apresentam-se as imagens da análise MEV para a amostra de grafite (GRAP) oriunda do desmantelamento das pilhas de zinco-carbono. É

possível perceber que nas imagens o tamanho da amostra está bem distribuído, apresentando um formato de placa.

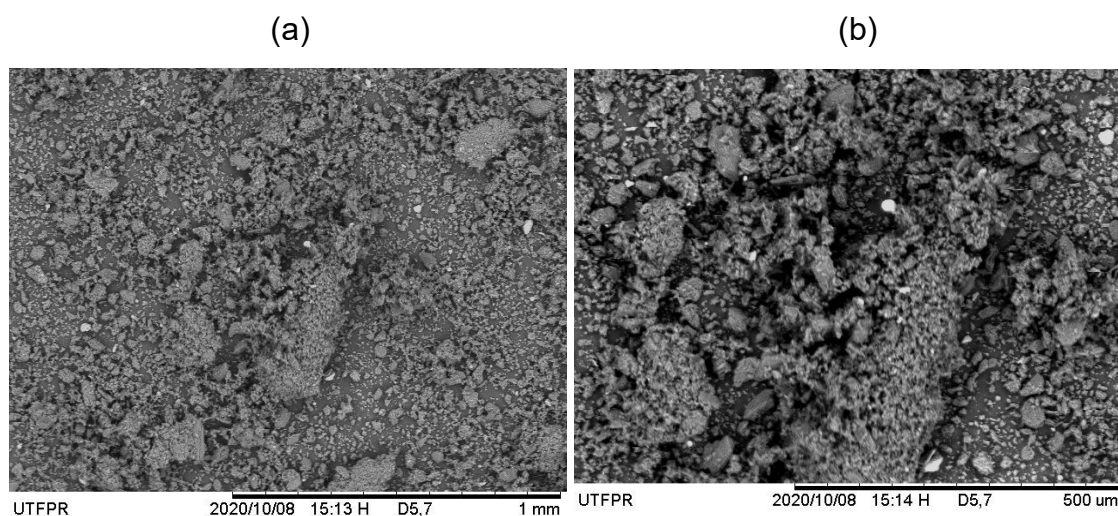
Figura 8 - Imagens do MEV das amostras de GRAP com (a) ampliação de 100 vezes e (b) ampliação de 200 vezes.



Fonte: Aatoria própria (2021).

Para a amostra de óxido de grafeno produzido pelo método Hummers modificado, as imagens MEV são apresentadas na Figura 9. As partículas estão bem distribuídas, havendo algumas partículas pequenas e outras maiores, evidenciando-se um formato arredondado. Como pode ser observado, não foi possível identificar as monocamadas desse composto.

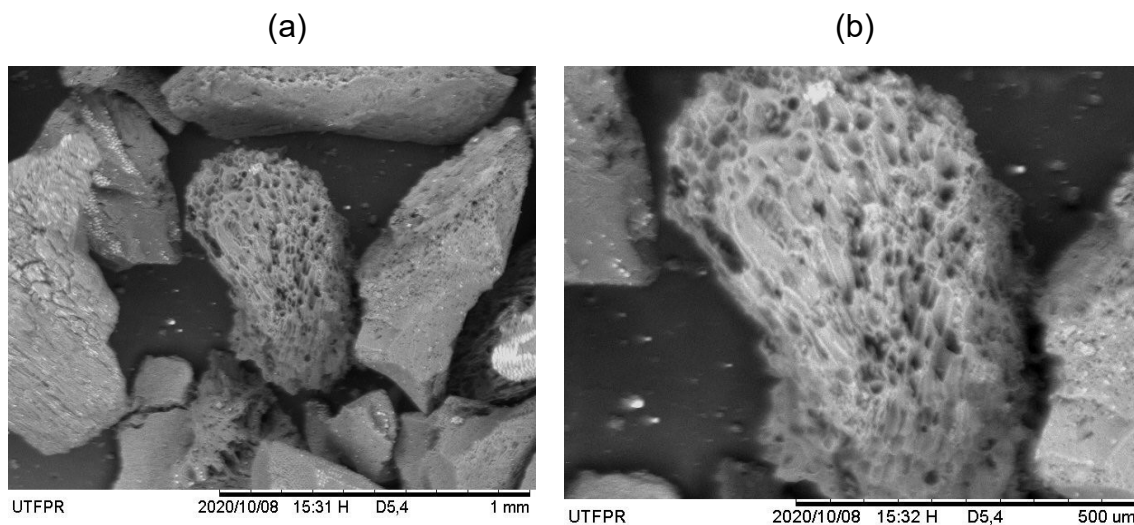
Figura 9 - Imagens do MEV das amostras de OGH com (a) ampliação de 100 vezes e (b) ampliação de 200 vezes.



Fonte: Aatoria própria (2021).

Na Figura 10, apresentam-se as imagens da análise MEV da amostra de carvão ativado impregnado com o óxido de grafeno produzido pelo método Hummers modificado. Sua morfologia é irregular e de formato tubular, contendo poros alongados e abertura em formato oval (LINHARES; MARCÍLIO; MELO, 2016).

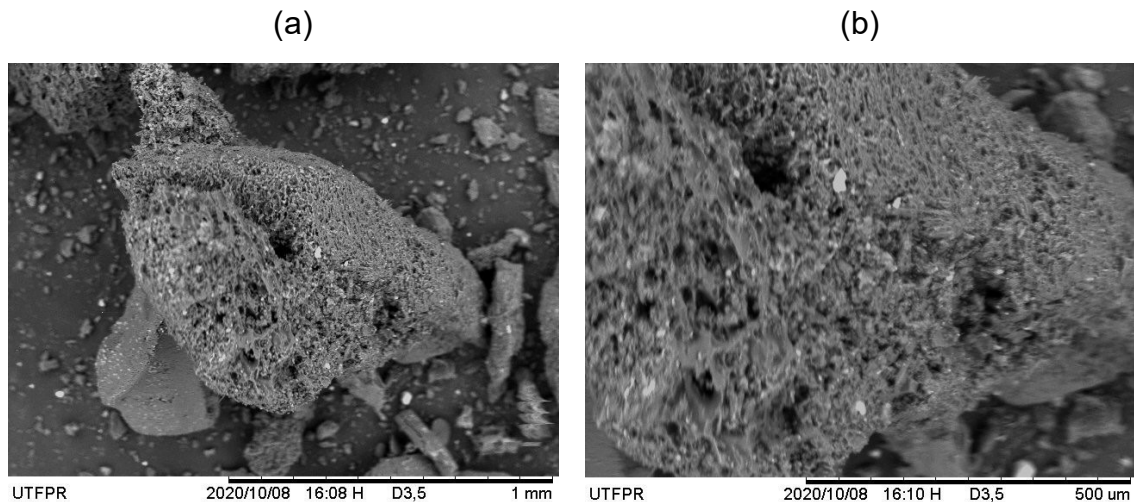
Figura 10 - Imagens do MEV das amostras de COGH com (a) ampliação de 100 vezes e (b) ampliação de 200 vezes.



Fonte: Autoria própria (2021).

As imagens MEV da amostra de carvão ativado impregnado com o óxido de grafeno produzido pelo método da 1-metil-2-pirrolidona, podem ser observadas na Figura 11. É possível notar, em sua morfologia, um material poroso e bem consolidado, sendo que a deposição do óxido de grafeno diminui a área superficial dos poros em comparação ao carvão ativado (Figura 7) (CASTRO et al., 2009).

Figura 11 - Imagens do MEV das amostras de COGM com (a) ampliação de 100 vezes e (b) ampliação de 200 vezes.



Fonte: A autoria própria (2021).

4.1.2 Espectroscopia Raman

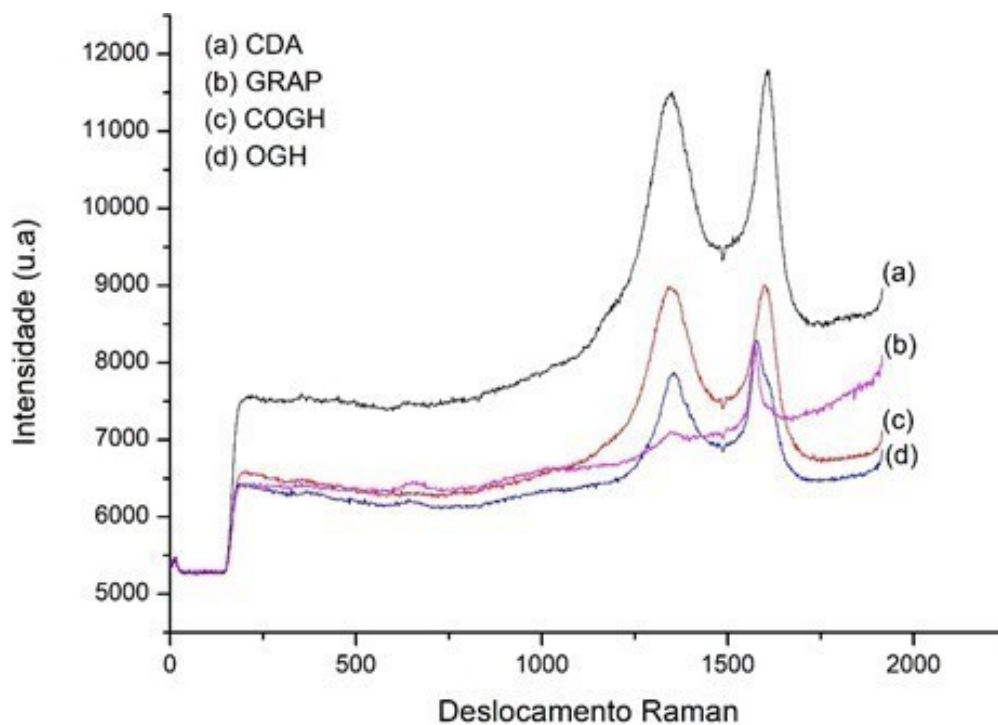
Esta é uma técnica utilizada para caracterizar materiais, sendo possível por meio dela, obter informações sobre a estrutura atômica da amostra (SANTOS, 2015).

Na Figura 12, apresenta-se o conjunto de gráficos das amostras avaliadas, em que são identificadas características de bandas relacionadas a materiais grafíticos, sendo que regiões de 1300-1400 e de 1500-1600 cm^{-1} correspondem respectivamente às bandas D e G desse tipo de amostra (SANTOS, 2015). A banda G está relacionada com as vibrações C-C do grafite, e a D está relacionada com a desordem da estrutura hexagonal do grafite (LOBO et al., 2004).

É importante salientar que para as amostras de compostos carbonáceos amorfos (CDA e COGH), a altura e a posição dos picos são influenciadas pelas mudanças ocorridas nas bandas. A banda D é influenciada pela desordem de sua estrutura. Assim, quanto maiores forem a desordem e a aglomeração, maior será sua intensidade. Já a banda G é influenciada pelos aglomerados grafíticos e formato das cadeias, podendo ser estas abertas ou acíclicas (HÖFELMANN, 2013). Desta forma, o aumento na largura e altura da banda G indica que ocorreu uma desordem em sua estrutura molecular, por causa de

distorções angulares e diferentes tamanhos de ligações sp^2 entre os carbonos (HÖFELMANN,2013).

Figura 12 – Análise de Espectroscopia Raman para as amostras de CDA, GRAP, OGH e COGH.



Fonte: Autoria própria (2021).

A avaliação do deslocamento Raman das amostras, é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Deslocamento Raman (cm^{-1}) das bandas D e G, obtidas a partir dos espectros de Raman das amostras de GRAP, OGH, COGH e CDA.

Amostra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})
GRAP	-	1576
COGH	1344	1595
CDA	1344	1600
OGH	1352	1581

Fonte: Autoria própria (2021).

Assim, por meio da análise da Tabela 1, fica evidente que a amostra de COGH se aproxima dos valores de deslocamento Raman para óxido de grafite documentados na literatura, sendo estes de 1333 e 1593 para as bandas D e G,

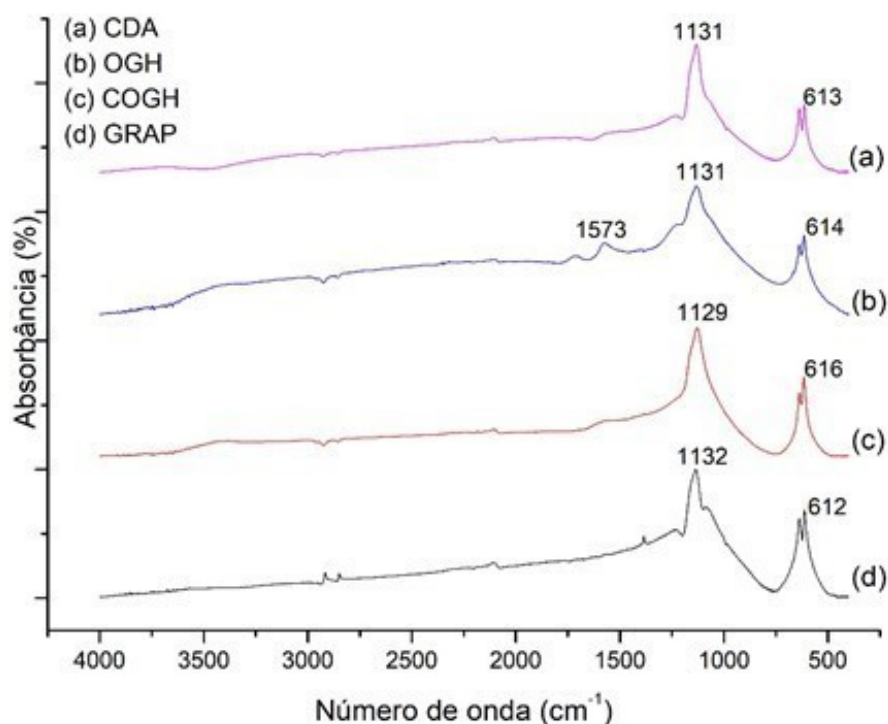
respectivamente (SOUZA, 2017). É possível observar que a amostra de COGH apresenta uma banda G que se sobressai mais que a D, demonstrando que se trata de um material amorfo grafitico (análise DRX), indicando que não houve conversão completa à óxido de grafeno (LOBO et al., 2004).

4.1.3 Análise de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), é bastante utilizada para detectar grupos funcionais. Segundo Pavoski (2014), o carvão ativado pode apresentar os grupos funcionais de deformação (C-H) entre $1460-875\text{ cm}^{-1}$, estiramento de grupos hidroxila (O-H) em 3465 cm^{-1} , estiramento entre as ligações (C=C) em 1592 cm^{-1} , estiramento da ligação (C=O) em 1702 cm^{-1} , ácido carboxílico em $1720-1705\text{ cm}^{-1}$, cetonas em $1850-1650\text{ cm}^{-1}$, dentre outros. Em complemento, Silva (2014) demonstra que o óxido de grafeno apresenta o grupo epóxi (C-O-C) em 1020 cm^{-1} e grupos funcionais de estiramento do grupo hidroxila (O-H) em 3400 cm^{-1} , da ligação (C=C) em 1500 cm^{-1} e da ligação (C=O) em 1700 cm^{-1} . Na Figura 13, apresentam-se os resultados obtidos pela análise de FTIR para os adsorventes CDA, OGH, GRAP e COGH.

Pelo método OGH (Figura 13), evidencia-se um pico na banda de 1500 cm^{-1} de baixa intensidade, composto do grupo aromático (C=C), em que ocorre hibridação sp^2 , sendo esse dado um indicativo da formação do óxido de grafeno (AHMAD et al., 2013). Porém, nas bandas de 1100 e 610 cm^{-1} houve pouca oscilação entre as amostras OGH, CDA E COHG, que apresentaram picos quase iguais aos do GRAP. Desta forma, na impregnação do óxido de grafeno pelo método Hummers modificado em carvão ativado, a banda característica presente no OGH (1500 cm^{-1}) não foi observada, possivelmente devido a pequena fração de OGH impregnada no carvão ativado.

Figura 13 - Análise de FTIR das amostras de: CDA, OGH, COGH e GRAP.



Fonte: Autoria própria (2021).

4.1.4 Análise de difração de raios-X (DRX)

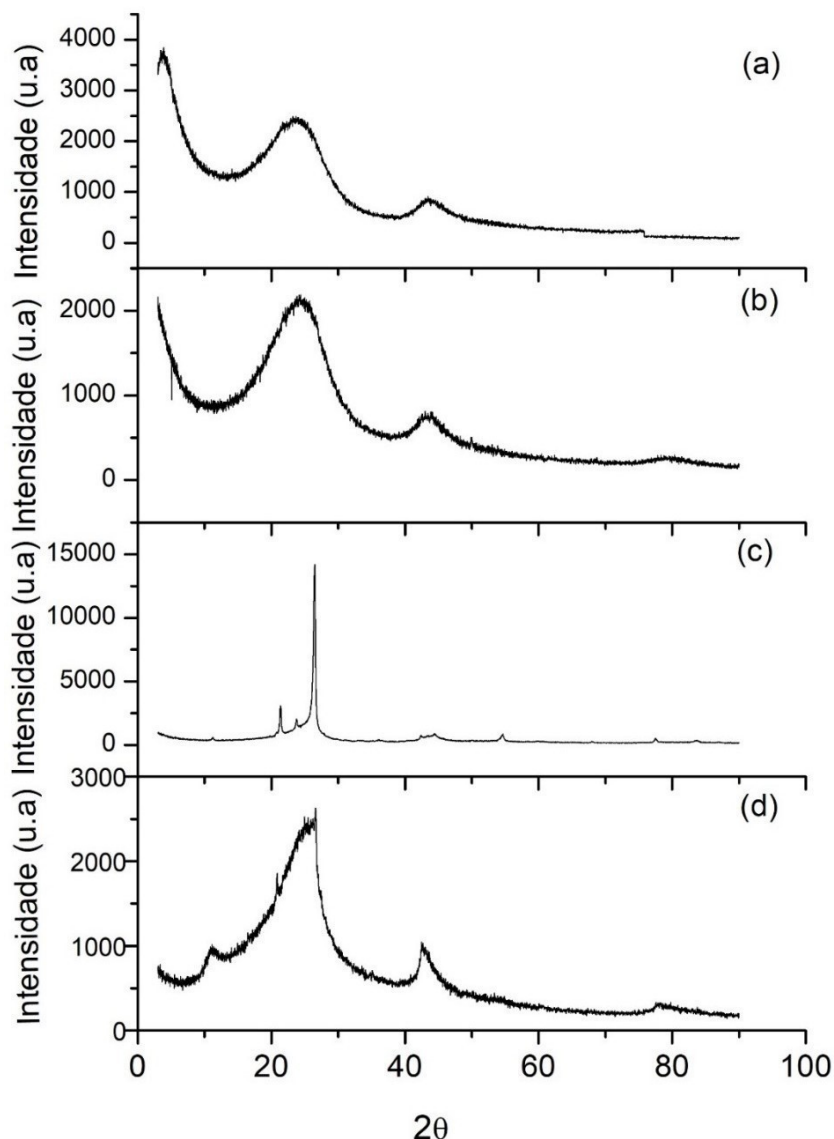
Foram analisadas as amostras de OGH, CDA, GRAP e COGH pela técnica DRX. Com esse método, é possível determinar pela intensidade dos picos se o material é amorfo ou cristalino, e pela difração identificar o composto formado, sendo essa análise exposta na Figura 14.

Nos difratogramas apresentados na Figura 14, pode-se observar para o OGH três difrações. Em $2\theta \cong 11^\circ$, em que se tem uma evidência da possível formação do óxido de grafeno. Em $2\theta \cong 26,6^\circ$, indica-se que o material avaliado está relacionado com a expansão do grafite e sua presença na amostra. Sendo assim, não ocorreu a conversão total da matéria-prima grafite em OGH como esperado. Em $2\theta \cong 42,7^\circ$, observa-se ainda um pico atribuído ao plano de cristal grafítico (AVILA, 2017).

Observa-se que para o material COGH (Figura 14(a)), a difração $2\theta \cong 11^\circ$ não está mais presente, em comparação ao OGH (Figura 14(d)). Isso pode ter ocorrido em função da formação de OGH em pequena quantidade devido a síntese incompleta, sendo esse resultado confirmado pela análise de

espectroscopia Raman. Assim, quando se realizou a impregnação de dois compostos amorfos, não foi mais possível identificar sua fase.

Figura 14 - Análise de DRX foram realizadas para os adsorventes (a) COGH, (b) CDA, (c) GRAP e (d) OGH.



Fonte: Autoria própria (2021).

4.1.5 Análise de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)

A técnica TXRF foi empregada na análise das amostras de OGH, COGH e CDA, visando-se à determinação da concentração dos elementos químicos presentes na amostra (MORAIS, 2004), sendo essa analisada na Tabela 2.

Foi verificada, na Tabela 2, a redução da concentração de K, Ca, Br e Rb no adsorvente COGH, resultado este decorrente da impregnação do OGH em CDA, visto que o OGH apresenta menores valores de concentração desses elementos do que o CDA. De forma geral, a redução da concentração de alguns metais no COGH em comparação ao CDA, como citado anteriormente, pode ter aumentado a disponibilidade de sítios ativos acessíveis para a adsorção, sendo esses sítios passíveis de adsorção de contaminantes de forma diferenciada, uma vez que os íons desses metais geralmente encontram-se adsorvidos na superfície do adsorvente.

Por outro lado, ocorreu um aumento da concentração de V, Cr, Mn, Ni e Pb no COGH quando comparado com o CDA, em função da maior concentração destes no OGH. A redução na concentração de Ti e Fe após a impregnação do OGH no CDA, mesmo com maiores concentrações desses elementos em OGH, pode ter ocorrido pela lixiviação durante o processo de síntese.

Tabela 2 - Concentração dos elementos contidos nas amostras de OGH, CDA e COGH.

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)		
	OGH	CDA	COGH
K	1928,4 ± 96,4	2649,5 ± 63,4	2461,9 ± 72,4
Ca	345 ± 17	1019,1 ± 10,7	775 ± 13,2
Ti	264,6 ± 13,2	92,2 ± 7,0	66,8 ± 0,8
V	15,2 ± 0,8	1,4 ± 0,6	4,2 ± 1,5
Cr	9 ± 0,4	2,0 ± 0,5	6,6 ± 0,7
Mn	2618,8 ± 130,9	53,1 ± 2,0	111,7 ± 2,3
Fe	1157,4 ± 57,8	764,4 ± 16,1	442,3 ± 67,3
Co	4 ± 0,2	ND	ND
Ni	17,6 ± 0,9	2,0 ± 0,7	6,7 ± 0,3
Cu	2,9 ± 0,1	32,5 ± 0,5	43,7 ± 2,6
Zn	67,1 ± 3,3	16,4 ± 0,9	15,3 ± 0,6
As	6 ± 0,3	ND	ND
Se	ND	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Br	3,7 ± 0,2	8,54 ± 0,08	6,8 ± 0,8
Rb	7,9 ± 0,4	19,98 ± 0,3	17,4 ± 0,1
Ru	62 ± 3,1	ND	ND
Pb	20,8 ± 1	2,7 ± 0,9	3,5 ± 0,2

“ND – concentração abaixo do limite de detecção”

Fonte: Autoria própria (2021).

Dentro da margem de erro, a concentração de Zn permaneceu praticamente constante após a impregnação do OGH no CDA. A existência dos outros elementos químicos se explica pelas impurezas, provenientes da matéria-prima GRAP, que é obtida de pilhas de zinco-carbono exauridas e apresentam vários elementos em sua composição. Além disso, os processos de síntese empregados para a produção do OGH envolvem vários reagentes (PRADO, 2019).

4.1.6 Análise de fisissorção de N₂

Ao se analisarem os dados de fisissorção de N₂, obteve-se área superficial específica para o carvão ativado de 502,6 m² g⁻¹, enquanto que para o carvão ativado impregnado com o óxido de grafeno verificou-se leve redução sendo o valor de 500,6 m² g⁻¹. Tendo em vista a reduzida área superficial específica do óxido de grafeno (7,6 m² g⁻¹), a mistura de pequena fração deste material ao carvão ativado fez com que ocorresse essa ligeira redução.

A impregnação do óxido de grafeno no carvão ativado (COGH) não alterou significativamente o diâmetro médio dos poros (4,4 nm), quando comparado ao carvão ativado puro (4,0 nm), sendo o pequeno aumento observado atribuído ao óxido de grafeno impregnado, por este apresentar um diâmetro médio de poros superior (31,1 nm).

Conforme estabelecido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a classificação dos poros em relação ao seu tamanho abrange os microporos (diâmetro inferior a 2 nm), mesoporos (diâmetros entre 2 e 50 nm), e macroporos (diâmetros superiores a 50 nm) (IUPAC, 1994). Dessa forma, indica-se a presença de mesoporos na estrutura dos adsorventes de carvão ativado e carvão ativado impregnado com óxido de grafeno. Porém, esse pequeno aumento no diâmetro médio de poros observados para o adsorvente COGH, pode propiciar maior facilidade de transferência de massa de moléculas orgânicas, como é o caso de corantes e agroquímicos, e conseqüentemente melhorar a cinética de adsorção.

Em relação ao volume total de poros, ao se comparar o valor obtido para o carvão ativado (0,386 cm³ g⁻¹) em relação ao carvão ativado impregnado com

óxido de grafeno ($0,384 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), verifica-se ligeira redução. Esta redução pode ser resultado pelo leve aumento do diâmetro médio de poros após a impregnação.

4.2 Ensaio de adsorção

4.2.1 Avaliação da influência do pH da solução na capacidade de adsorção

O estudo da influência do pH inicial da solução de corante azul de metileno foi realizado para os adsorventes carvão ativado e carvão ativado impregnado com óxido de grafeno produzido pelo método Hummers modificado, conforme exposto na Tabela 3.

Tabela 3 - Avaliação da influência do pH inicial da solução na capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelo CDA, COGH e COGM.

pH (inicial)	Cl A		CCGH		COGM	
	pH (final)	q (mg g^{-1})	pH (final)	q (mg g^{-1})	pH (final)	q (mg g^{-1})
3	4,09	22,02	7,01	22,04	5,29	18,37
4	6,8	22,02	6,62	22,09	7,3	19,11
5	6,83	22,08	6,93	22,11	7,31	18,09
6	6,91	19,98	6,95	20,11	7,26	18,00
7	6,85	20,26	7,01	20,27	7,28	16,45

Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme observado na Tabela 3, não houve variação considerável na capacidade de remoção do corante (q), considerando-se a variação do pH inicial da solução para os adsorventes avaliados. Para os ensaios de adsorção executados com pH inicial inferior a 5, não houve variação na capacidade de adsorção (aproximadamente 22 mg g^{-1}). Porém, para valores de pH de 6 a 7 foi encontrada ligeira redução na capacidade de remoção. Dessa forma, foi selecionado o pH inicial 5 como condição de trabalho para os demais ensaios realizados neste estudo, considerando-se que este é o valor mais próximo ao pH do efluente de indústrias têxteis que contém o corante azul de metileno, o que a redução de custos com ajuste de pH.

Não obstante, para o devido descarte de resíduos em corpos hídricos receptores, após o tratamento faz-se necessária a adequação a parâmetros descritos na legislação brasileira, conforme a Resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) (BRASIL, 2011). Entre os requisitos a serem seguidos, indicam-se valores de pH entre 5 e 9. Como visto na Tabela 3, ao ser utilizado pH inicial 5, o resíduo tratado apresenta pH final em conformidade com a norma para o descarte, contudo ainda sendo requerida avaliação dos demais parâmetros para tal.

4.2.2 Estudo cinético de adsorção

Foram executados ensaios cinéticos com o objetivo de determinar, por meio da cinética de adsorção, o tempo necessário para o soluto ficar retido sobre a superfície dos adsorventes, e por consequência o tempo requerido para o processo de adsorção ocorrer, e se estabelecer então o equilíbrio. Desta forma, foram analisados os adsorventes CDA e COGH, observando-se o intervalo de tempo de contato, conforme exposto na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados experimentais da cinética de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes CDA, COGH e COGM

Tempo de contato (min)	CDA		COGH		COGM	
	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)
0	101,3	0,0	99,9	0,0	99,9	0,0
2	96,2	1,0	79,0	4,2	95,3	0,9
5	94,1	1,4	67,5	6,5	95,3	0,9
10	80,5	4,2	56,8	8,6	80,1	3,9
20	68,4	6,6	31,6	13,7	70,5	5,9
30	55,2	9,2	22,8	15,4	70,1	6,0
45	41,7	11,9	10,2	17,9	60,5	7,9
60	33,0	13,7	6,1	18,8	56,4	8,7
90	18,9	16,5	1,6	19,7	44,1	11,2
120	13,2	17,6	0,5	19,9	42,0	11,6
240	1,6	19,9	0,4	19,9	16,4	16,7
360	0,2	20,2	0,3	19,9	12,1	17,6

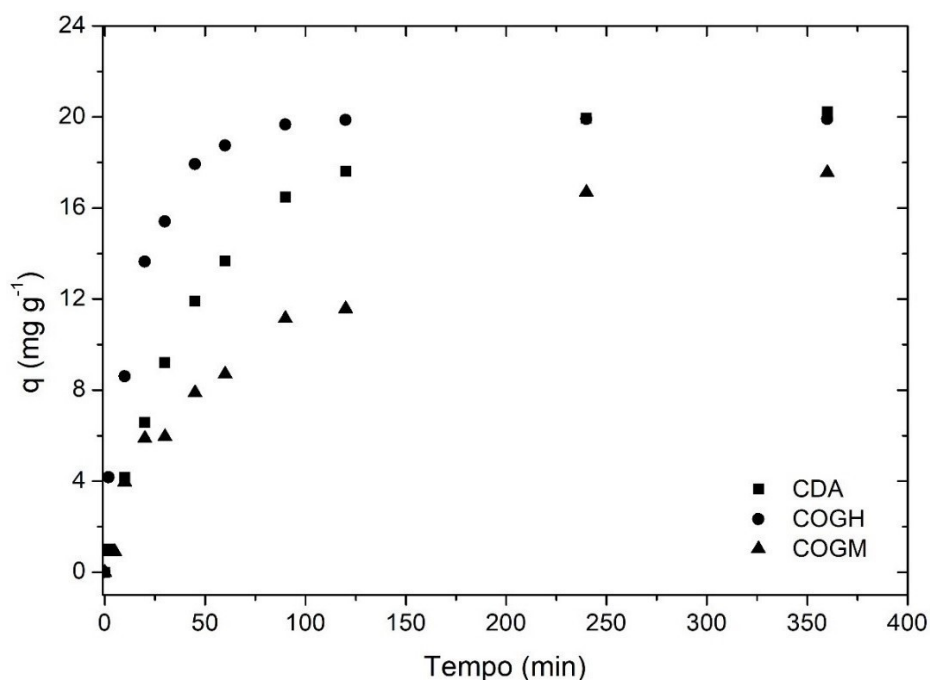
Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme os dados da Tabela 4, para os adsorventes CDA e COGH foi observada uma capacidade de adsorção (q) de aproximadamente 20 mg g^{-1} , com pequena redução da capacidade de adsorção ($17,6 \text{ mg g}^{-1}$) para o adsorvente COGM.

Assim, a eficiência global do processo de adsorção do corante pelo COGH não foi alterada em comparação à do CDA. Porém, constatou-se modificação no tempo de equilíbrio, ou seja, no tempo de contato necessário para que a concentração de corante residual na solução se tornasse invariável.

Os resultados cinéticos obtidos para os adsorventes avaliados são expostos na Figura 15, evidenciando-se o comportamento distinto da capacidade de adsorção em função do tempo inferior a 100 minutos para os adsorventes CDA e COGH.

Figura 15 – Dados experimentais da cinética de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes CDA, COGH e COGM.



Fonte: Autoria própria (2021).

Dessa maneira, conforme observado na Figura 15, nos primeiros estágios do processo é visível que a remoção do corante foi relativamente acelerada, até se aproximar da região de equilíbrio, permanecendo então constante. Na parte inicial grandes quantidades foram adsorvidas em virtude da

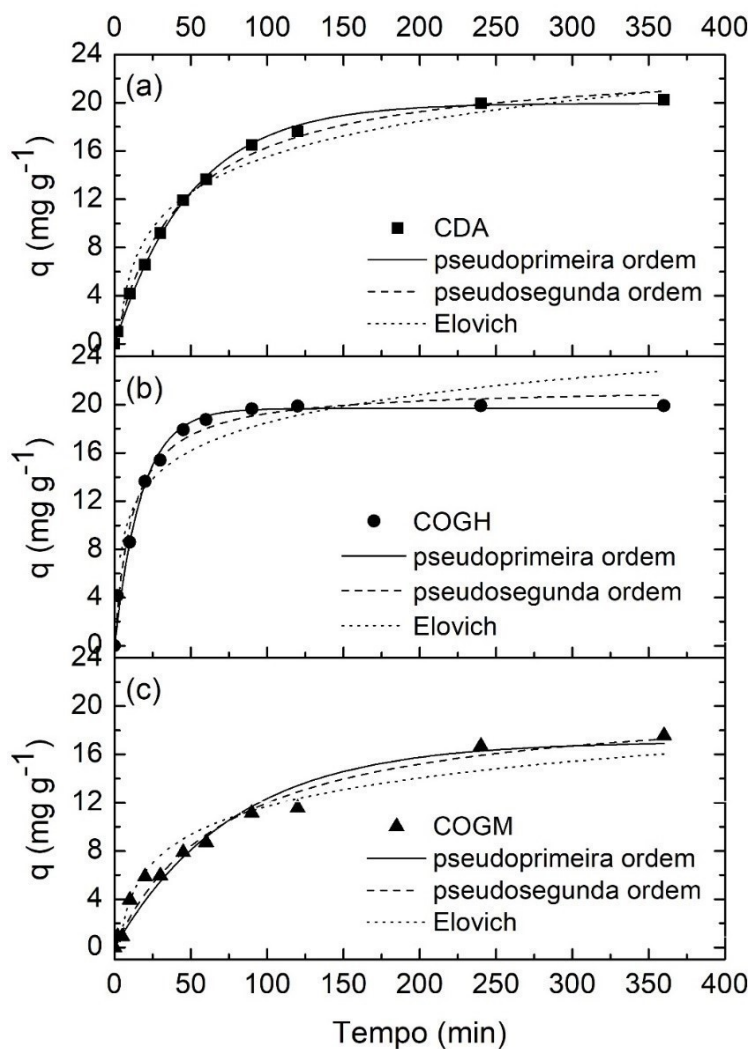
abundante quantidade de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. Com o tempo, à medida que esses sítios foram se tornando gradualmente ocupados, a taxa de adsorção diminuiu até alcançar o equilíbrio.

Com base nos resultados da Tabela 4 e da Figura 15, nota-se que o tempo decorrido para o estabelecimento do equilíbrio, utilizando-se o CDA como adsorvente, foi próximo dos 240 min. Para o COGH, o equilíbrio foi alcançado com cerca de 90 minutos de operação. Dessa forma, observou-se que a impregnação do óxido de grafeno propiciou a execução do processo de adsorção em um menor intervalo de tempo, o que indica um potencial para a redução de custos operacionais.

As diferenças percebidas na velocidade de adsorção podem ser explicadas pela presença de uma área superficial do adsorvente maior promovida por modificações estruturais advindas da adição do óxido de grafeno, se confirmando essa hipótese pela análise de fisissorção de N_2 , onde ocorreu um pequeno aumento no diâmetro médio dos poros com a impregnação do OGH em CDA (de 4,0 nm para 4,4 nm). Todavia, o adsorvente COGM não se mostrou promissor, visto que além da capacidade de remoção reduzida para o corante azul de metileno, foram verificados prejuízos ao comportamento cinético, tornando-se o processo mais lento.

Os dados experimentais foram examinados usando-se os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e Elovich, conforme indicado na Figura 16.

Figura 16 – Dados experimentais da cinética de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorvente: (a) CDA, (b) COGH e (c) COGM.



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir dos ajustes dos modelos cinéticos apresentados na Figura 16, foram obtidos os valores dos parâmetros de cada modelo, sendo estes apresentados na Tabela 5.

Como pode ser observado na Tabela 5, ambos os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem apresentaram bons ajustes aos dados cinéticos para dois adsorventes: CDA e COGH. Entretanto, o melhor ajuste foi obtido a partir do modelo de pseudoprimeira ordem para ambos os adsorventes CDA ($R^2 = 0,9982$) e COGH ($R^2 = 0,9886$). Isso indica que a taxa de variação de soluto adsorvido é proporcional aos sítios de sorção disponíveis no adsorvente (ABDEL-GHANI e EL-CHAGHABY, 2014).

Tabela 5 - Valores dos parâmetros ajustados dos modelos cinéticos de adsorção do corante azul de metileno.

Modelo cinético	Parâmetros ajustados	Adsorventes		
		CDA	COGH	COGM
Pseudoprimeira Ordem	q_e (mg g ⁻¹)	19,96 ± 0,21	19,69 ± 0,35	17,07 ± 0,94
	k_1 (h ⁻¹)	0,0199 ± 0,0005	0,057 ± 0,004	0,013 ± 0,001
	R ²	0,9982	0,9886	0,9628
Pseudosegunda Ordem	q_e (mg g ⁻¹)	23,53 ± 0,48	21,5 ± 0,5	20,80 ± 1,99
	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	0,00095 ± 0,00008	0,0041 ± 0,0005	0,00065 ± 0,00013
	R ²	0,9960	0,9872	0,9785
Elovich	a (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	0,09 ± 0,03	0,74 ± 0,51	0,09 ± 0,03
	b (g mg ⁻¹)	4,25 ± 0,30	3,35 ± 0,39	3,39 ± 0,27
	R ²	0,9632	0,9347	0,9441

Fonte: Autoria própria (2021).

Por outro lado, para o adsorvente COGM o ajuste do modelo de pseudosegunda ordem foi o que se adequou melhor aos dados experimentais ($R^2 = 0,9785$). Assim, para o adsorvente COGM a indica-se a possibilidade de influência de quimissorção (KUMAR,2010).

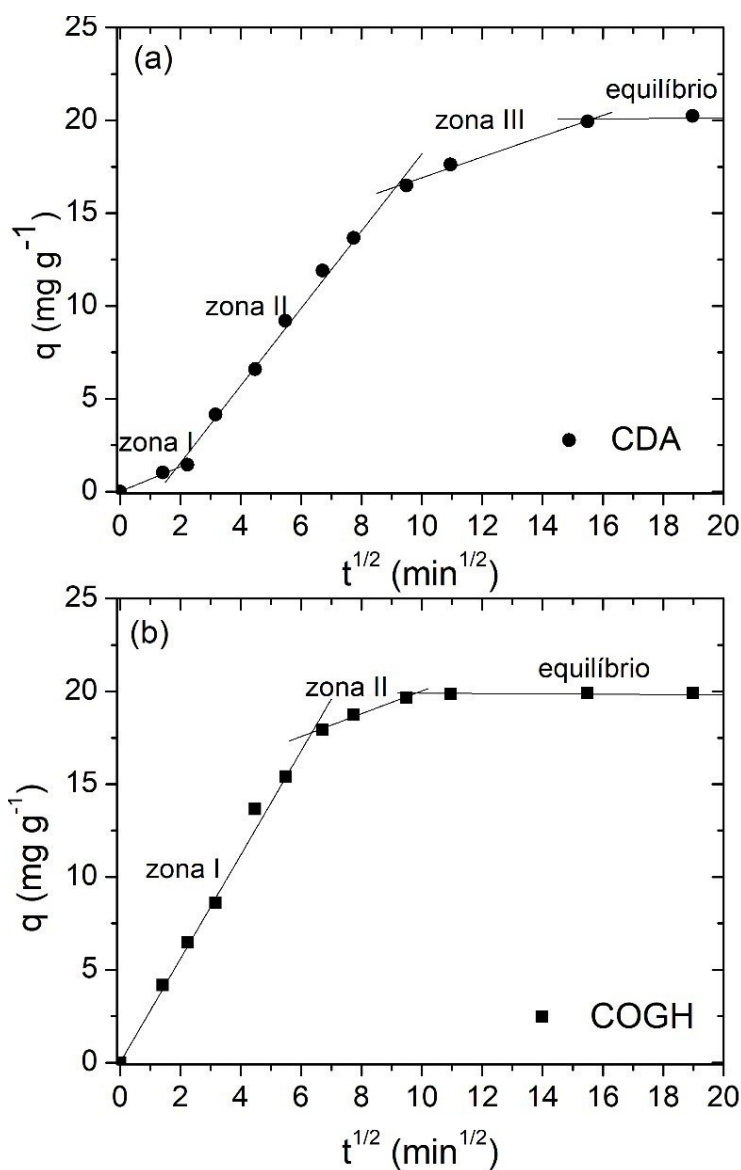
De forma geral, evidencia-se que os valores da constante de velocidade de adsorção tanto para o modelo de pseudoprimeira ordem (k_1), quanto para o modelo de pseudosegunda ordem (k_2) com o CDA foram menores do que os valores desses parâmetros obtidos com a cinética utilizando COGH (Tabela 5). Assim, indica-se que o processo no qual havia presença do óxido de grafeno no adsorvente foi mais rápido, pois sabe-se que quanto maior o valor das constantes k_1 e/ou k_2 , mais rapidamente ocorre a adsorção (FREITAS, 2016).

Na Tabela 5, é importante evidenciar que os modelos cinéticos, bem como os ajustes apresentados possuem limitações, não caracterizando na integralidade o processo de adsorção devido a limitação nos mecanismos de transferência de massa. Assim, a partir da observação de um adsorvente poroso, tem-se as hipóteses de ocorrência de interferências na cinética de adsorção, podendo ocorrer transferência de massa na superfície externa da partícula adsorvente (zona I) ou na camada externa do adsorvente, meso e macroporos (zona II) ou massa interna microporos (zona III) (MÓDENES et al., 2017; MONTE BLANCO et al., 2019). Assim, levando-se em consideração essas hipóteses, o modelo proposto por Weber e Morris (1963) pode colaborar para identificar os processos de transferência de massa presentes e ainda identificar a etapa

limitante do processo de adsorção em estudo, visto que o modelo de difusão intrapartícula apresenta os resultados cinéticos na perspectiva de compreensão do mecanismo de adsorção (MÓDENES et al., 2017).

Dessa forma, a cinética de adsorção foi avaliada para o adsorvente COGH em comparação ao CDA, visando-se à investigação das alterações que a impregnação do óxido de grafeno causou no mecanismo de adsorção, e conseqüentemente na cinética de adsorção. Os dados cinéticos avaliados a partir do modelo de difusão intrapartícula são apresentados na Figura 17, e os valores dos parâmetros ajustados para o modelo são expostos na Tabela 6.

Figura 17 - Avaliação das zonas de transferência de massa pelo modelo de difusão intrapartícula para os adsorventes: (a) CDA e (b) COGH.



Fonte: Autoria própria (2021).

Alterações estruturais promovidas pela adição do óxido de grafeno ao carvão ativado podem ter ocasionado os impactos observados no processo de transferência de massa, visto que para o CDA a etapa que demorou mais tempo para ocorrer, conforme observado na Figura 17 (a), foi a transferência de massa na camada externa correspondente à adsorção nos meso e macroporos (zona II). Entretanto, para o COGH (Figura 17 (b)), a etapa predominante do processo foi a adsorção no filme líquido externo da partícula de adsorvente (zona I), que ocorreu de 0 a 6 min^{1/2}.

Assim, ao se compararem as raízes do tempo ($t^{1/2}$) decorrido para transferência de massa na zona I entre o CDA e o COGH, verifica-se aumento significativo na duração dessa etapa de 2 para 6 min^{1/2}, respectivamente. Para a zona II (difusão nos meso e macroporos), enquanto o carvão ativado foi caracterizado por resultados com duração de 2 até cerca de 10 min^{1/2}, a adição do óxido de grafeno ao adsorvente fez com que essa etapa ocorresse em um menor intervalo de tempo (de 6 até cerca de 10 min^{1/2}).

Além disso, para o CDA, foi observada subseqüentemente a etapa de difusão intrapartícula nos microporos (zona III), sendo que essa etapa adicional acresceu o tempo para que o equilíbrio fosse atingido. Apesar de não ter sido observada a zona III para o COGH, não foram verificados impactos negativos na capacidade de adsorção global, sendo atingidos valores similares no equilíbrio (Tabela 6).

Tabela 6 - Valores dos parâmetros ajustados dos modelos cinéticos de adsorção do corante azul de metileno.

Zonas de difusão	Parâmetros	Adsorventes	
		CDA	COGH
Zona I	k_{d1} (mg g ⁻¹ h ^{-1/2})	0,67 ± 0,02	2,79 ± 0,06
	C_1 (mg g ⁻¹)	-	-
	R ²	0,996	0,997
Zona II	k_{d2} (mg g ⁻¹ h ^{-1/2})	2,083 ± 0,082	0,61 ± 0,07
	C_2 (mg g ⁻¹)	-2,625 ± 0,503	13,88 ± 0,57
	R ²	0,991	0,97
Zona III	k_{d3} (mg g ⁻¹ h ^{-1/2})	0,56 ± 0,05	-
	C_3 (mg g ⁻¹)	11,31 ± 0,65	-
	R ²	0,982	-
Equilíbrio	q_e (mg g ⁻¹)	20,2	19,9

Fonte: Autoria própria (2021).

As constantes de velocidade das etapas de transferência de massa (k_d), apresentadas na Tabela 6, corroboram ainda os resultados mostrados na Figura 17, visto que para o CDA a constante k_{d2} (relativa à zona II) apresentou maior valor se comparada às constantes k_{d1} e k_{d3} (zona I e zona III, respectivamente), o que indica que as duas últimas podem ser as etapas limitantes do processo. Em contrapartida, para o COGH, a etapa indicada como limitante do processo foi a transferência de massa nos meso e macroporos (zona II), por ser a etapa com a menor constante de velocidade ($0,61 \pm 0,07 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$).

Desta forma, pode-se supor que o melhor desempenho cinético do adsorvente com o óxido de grafeno possa estar relacionado com alterações na estrutura do carvão ativado em virtude da impregnação do óxido de grafeno. As modificações estruturais podem ter ocorrido no âmbito de alteração dos grupos funcionais presentes no adsorvente, modificação no tamanho dos poros, maior disponibilização de sítios ativos na superfície externa do adsorvente com a impregnação do óxido de grafeno, entre outros fatores. Tendo em vista que o adsorbato (corante azul de metileno) trata-se de uma molécula grande, com a predominância de mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro superior a 50 nm), isso pode favorecer a adsorção do corante (COLETTI, 2017; REINOSO e SABIO, 1998). Assim, a impregnação do óxido de grafeno não alterou significativamente as características de tamanho dos poros, visto que foi observada a mesma presença de mesoporos na estrutura dos dois adsorventes CDA e COGH, havendo somente um aumento do diâmetro médio dos poros de (4,4 nm) para o COGH em relação ao CDA (4,0 nm), sendo este um dos fatores de contribuição para a difusão facilitada do corante no adsorvente modificado, tornando o processo mais rápido.

4.2.3 Dados de equilíbrio de adsorção

A avaliação dos dados de equilíbrio foi realizada com o intuito de determinar a capacidade máxima de adsorção do corante azul de metileno, utilizando-se os adsorventes CDA, COGH e COGM. Para tanto, foram empregadas as isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

Assim, foram utilizados diferentes modelos de isotermas de adsorção para avaliar os dados de equilíbrio obtidos para os adsorventes CDA, COGH e COGM, sendo os parâmetros ajustados de cada modelo apresentados na Tabela 7, com a finalidade de se identificar a isoterma que melhor se tenha ajustado aos dados experimentais e possa descrever adequadamente o processo.

Tabela 7 – Parâmetros ajustados dos modelos de isotermas de adsorção a partir dos dados de equilíbrio para os adsorventes CDA, COGH e COGM.

Modelo de isoterma	Adsor entes			
	Parâmetros	CDA	COGH	COGM
Freundlich	K_f ($L g^{-1}$)	$17,82 \pm 4,67$	$17,22 \pm 2,34$	$8,39 \pm 1,12$
	n	$3,94 \pm 0,60$	$3,75 \pm 0,28$	$4,18 \pm 0,39$
	R^2	0,9611	0,9887	0,9826
Langmuir	q_{max} ($mg g^{-1}$)	$140,65 \pm 26,55$	$127,99 \pm 10,06$	$37,88 \pm 4,88$
	b ($L mg^{-1}$)	$0,003 \pm 0,002$	$0,006 \pm 0,002$	$0,051 \pm 0,040$
	R^2	0,8572	0,9461	0,8253
Redlich-Peterson	A ($L g^{-1}$)	$0,027 \pm 0,009$	$0,003 \pm 0,009$	$0,011 \pm 0,005$
	B ($L mg^{-1}$)	$23,45 \pm 3,91$	$18,02 \pm 3,28$	$9,55 \pm 1,05$
	n_R	$0,163 \pm 0,037$	$0,255 \pm 0,037$	$0,187 \pm 0,028$
	R^2	0,9784	0,9875	0,9899

Fonte: Autoria própria (2021).

Como pode ser observado na Tabela 7, para os adsorventes CDA e COGM, o modelo que melhor descreveu os dados experimentais foi a isoterma de Redlich-Peterson ($R^2 = 0,9784$ e $0,9899$, respectivamente), enquanto que para o COGH, a isoterma de Freundlich foi a que melhor se adequou ($R^2 = 0,9887$).

Estes resultados também corroboram com o observado por Wu et al. (2010), em que apontaram o modelo de Redlich-Peterson como sendo adequado para a descrição de dados de equilíbrio de adsorção do azul de metileno por carvão ativado. Ainda segundo Wu et al. (2010), para a adsorção de moléculas grandes, como é o caso dos corantes, dificilmente a teoria de da isoterma de Langmuir é seguida, na qual considera-se adsorção em monocamada. Isso ocorre porque existem impedimentos entre os poros e o adsorbato, de forma que o valor de n_R é geralmente menor que 1, como o observado neste estudo.

Dessa forma, sugere-se que as alterações na estrutura do adsorvente a partir da impregnação do OGH no CDA, possam ter impactado além do aumento da velocidade de adsorção, também no equilíbrio de adsorção, alterando, mesmo que sutilmente a forma de interação entre o adsorvente e o adsorbato. Tendo em vista que o modelo de Redlich-Peterson foi desenvolvido como sendo uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich, este leva em conta que o mecanismo de adsorção não segue a adsorção em monocamada ideal, o que neste caso pode ser indicado para a adsorção do azul de metileno pelo CDA e COGM (Ayawei, Ebelegi e Wankasi, 2017).

A adequabilidade também do modelo Redlich-Peterson para o COGH pode ser decorrente da sua boa representatividade do equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração de adsorbato. Além disso, pode ser aplicável em sistemas homogêneos ou heterogêneos devido à sua versatilidade (Ayawei, Ebelegi e Wankasi, 2017).

Porém, em altas concentrações de fase líquida do adsorbato, o modelo de Redlich-Peterson reduz-se à equação de Freundlich. De forma geral, a isoterma de Freundlich, apresenta bons ajustes para dados de equilíbrio avaliados para uma superfície heterogênea e por se tratar de uma isoterma sem a estabilidade de capacidade de adsorção, sugere-se adsorção em multicamadas (IGWE e ABIA, 2007).

Dessa forma, para o adsorvente COGH, as alterações de estrutura promovidas pela impregnação indicaram a tendência a formação de uma superfície heterogênea com adsorção em multicamadas, sendo observado um bom ajuste para ambas as isotermas.

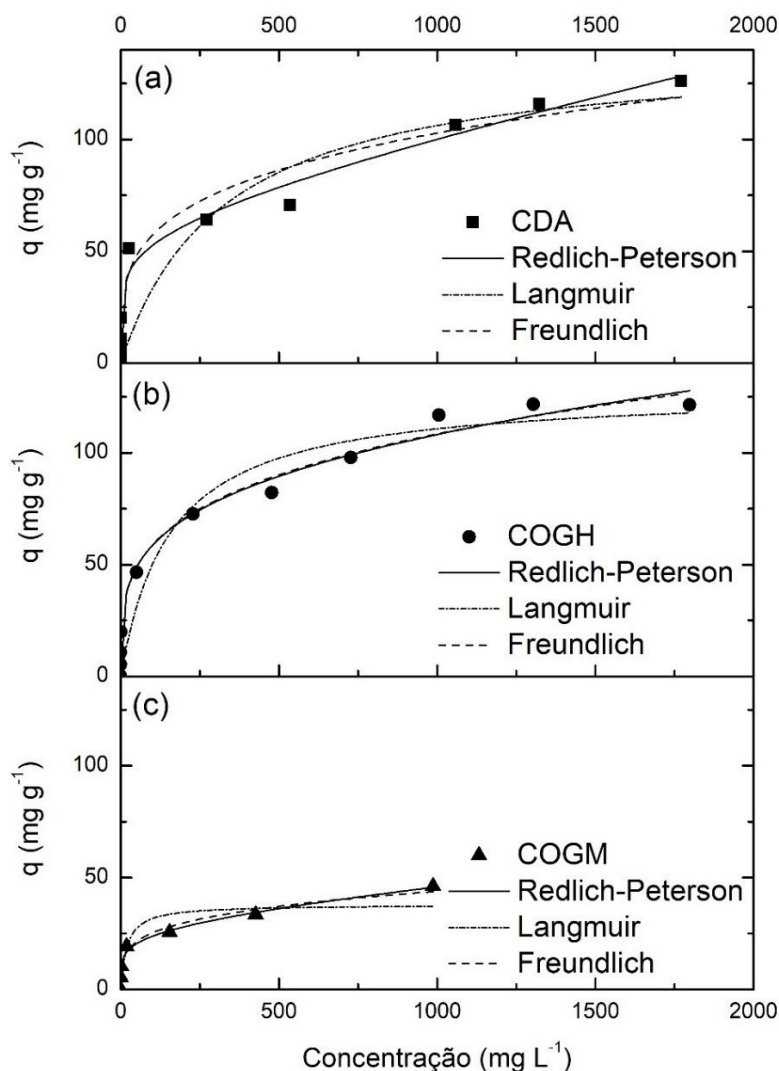
A capacidade de adsorção e a heterogeneidade da superfície estão relacionadas com as constantes de Freundlich K_f e n , respectivamente. O valor de n observado para o adsorvente COGH foi de $3,75 \pm 0,28$, sendo a razão $1/n$ um indicativo do efeito da concentração na capacidade de adsorção, representando a intensidade em que ocorreu a adsorção, e indicando o quanto o processo de adsorção é favorável. Como reportado por Desta (2013), valores de n na faixa de 1 a 10 indicam uma boa adsorção, com adequada distribuição dos sítios ativos na superfície do adsorvente e indicação da ocorrência de adsorção física. Para $1/n$ menor que a unidade, o aumento na quantidade

adsorvida em função da concentração torna-se menos significativo na região de altas concentrações de adsorbato (IGWE e ABIA, 2007; ISMAIL et al., 2013).

Assim, para o adsorvente COGH, verifica-se a indicação que este processo é mais favorável, em comparação ao CDA e COGM, porém em todos os casos com valor de $1/n < 1$. Para o modelo empírico de Freundlich, quanto mais alto o valor K_f , maior a capacidade de adsorção (IGWE e ABIA, 2007). Portanto, os valores de K_f para o CDA e COGH, indicam capacidade de adsorção similar, sendo essa maior para estes adsorventes que para o COGM.

Na Figura 18, são apresentados os dados de equilíbrio para a adsorção do corante azul de metileno para os adsorventes CDA, COGH e COGM, bem como os ajustes dos modelos de isothermas avaliados.

Figura 18 – Dados experimentais de equilíbrio para a adsorção do corante azul de metileno utilizando (a) CDA, (b) COGH e (c) COGM, e ajuste dos modelos de isotermas.



Fonte: Autoria própria (2021).

4.2.4 Ensaios preliminares da capacidade de adsorção do COGH e CAD na remoção de outros poluentes como metais e agroquímicos

Foram realizados ensaios cinéticos para avaliar o potencial de emprego dos adsorventes em estudo na remoção dos íons cromo (VI) e (III) em solução aquosa. Nestes ensaios, os adsorventes utilizados consistiram em CDA e COGH, empregando-se a concentração inicial de 140 mL L^{-1} e pH 3 para ambas as soluções. Na Tabela 8, são apresentados os resultados obtidos para a cinética de adsorção do cromo (III).

Tabela 8 - Dados cinéticos de adsorção dos íons cromo (III), utilizando como adsorvente CDA e COGH.

Tempo de contato (min)	CDA		COGH	
	Concentração (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)
0	142,5	0	142,5	0
2	140,9	0,32	142,0	0,10
5	140,4	0,42	139,4	0,61
10	-	-	138,4	0,82
20	136,6	1,17	141,7	0,16
30	140,2	0,46	142,4	0,02
45	138,8	0,74	142,1	0,08
60	139,4	0,62	142	0,1
90	140,2	0,45	142,1	0,08
120	142,3	0,04	142,3	0,04
240	141	0,29	142,2	0,06
360	139,9	0,51	141,5	0,2

Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme observado na Tabela 8, praticamente não houve alteração na capacidade de adsorção dos íons cromo (III) ao longo do tempo de contato do adsorvente com o adsorbato. No ponto inicial a solução apresentava uma concentração de 142,5 (mg L⁻¹), e após 360 minutos a concentração apresentada com a utilização do CDA foi de aproximadamente 139,9 (mg L⁻¹), sendo de 141,5 (mg L⁻¹) para o COGH. Desta maneira, não foi observada alteração na eficiência global do processo de adsorção dos íons Cr (III) pela impregnação do óxido de grafeno no carvão ativado (adsorvente COGH), evidenciando-se a inviabilidade de utilizar esse adsorvente para a remoção dos íons de Cr (III).

Os dados cinéticos obtidos para a adsorção dos íons cromo (VI), seguem descritos na Tabela 9.

Tabela 9 - Dados cinéticos de adsorção dos íons cromo (VI), utilizando como adsorvente o CDA e COGH.

Tempo de contato (min)	CDA		COGH	
	Concentração (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)
0	155,5	0	155,5	0
2	119,40	7,22	123,80	6,33
5	125,60	5,97	133,30	4,42
10	113,30	8,43	113,10	8,44
20	102	10,65	110,50	9
30	98,48	11,39	100,60	10,95
45	90,33	12,97	91,71	12,49
60	77,62	15,49	86,20	13,84
90	67,04	17,7	78,58	15,36
120	58,67	19,29	76,38	15,83
240	41,27	22,79	49,51	21,18
360	33,36	24,38	47,99	21,41

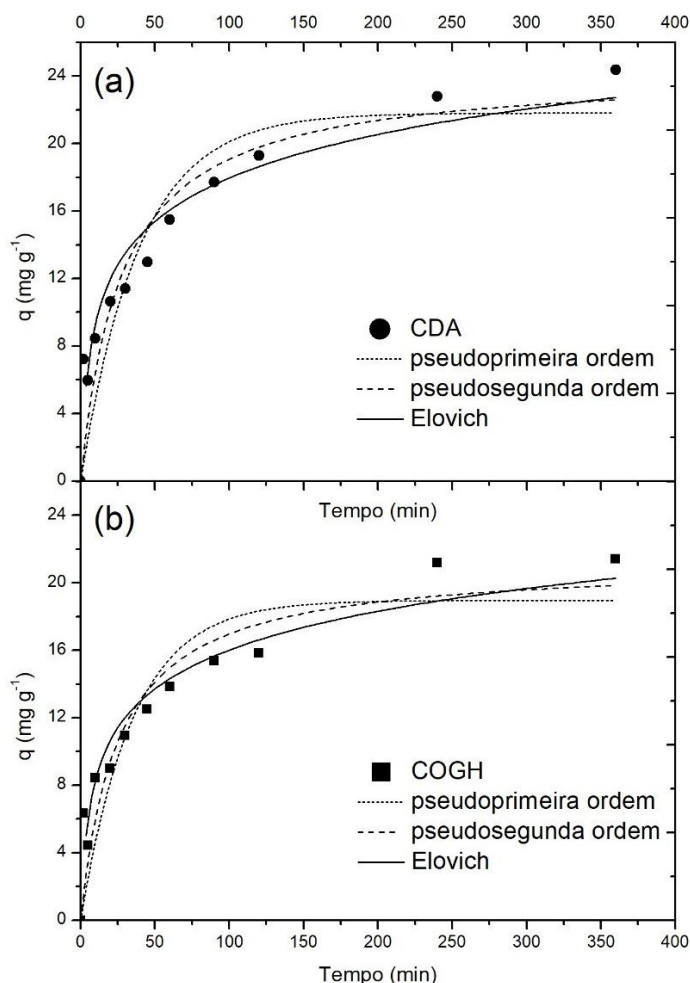
Fonte: Autoria própria (2021).

A partir dos dados apresentados na Tabela 9, é possível observar a adsorção dos íons cromo (VI), os quais apresentaram no tempo inicial uma concentração de aproximadamente 155,5 mg L⁻¹, e após 360 minutos a concentração apresentada utilizando-se o CDA foi de 33,36 mg L⁻¹, sendo de 47,99 mg L⁻¹ para o COGH.

Assim, observou-se que o adsorvente COGH não promoveu uma remoção mais eficiente dos íons de Cr (VI), visto que a capacidade de adsorção ficou praticamente a mesma. De maneira geral, a impregnação de óxido de grafeno no carvão ativado (COGH) não acarretou aumento no potencial de remoção de íons metálicos, seja de caráter catiônico ou aniônico, como o Cr (III) e o Cr (VI), respectivamente.

Os dados experimentais da cinética de adsorção do cromo (VI) para os adsorventes CDA e COGH, foram avaliados ainda a partir de modelos cinéticos, sendo expostos na Figura 19.

Figura 19 – Dados experimentais da cinética de adsorção do cromo (VI) para os adsorventes CDA e COGH.



Fonte: Autoria própria (2021)

A partir dos ajustes dos modelos cinéticos mostrados na Figura 19, foram obtidos os valores dos parâmetros de cada modelo, sendo estes apresentados na Tabela 10.

Como pode ser observado na Tabela 10, os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e o de Elovich não apresentaram ajustes satisfatórios para os dados cinéticos dos adsorventes CDA e COGH, sendo que o melhor ajuste para os dados experimentais foi determinado pela análise do coeficiente de determinação (R^2). Desta maneira, o modelo de Elovich foi o melhor para ambos os adsorventes CDA ($R^2 = 0,9381$) e COGH ($R^2 = 0,9383$),

demonstrando que o processo se caracteriza pelo declínio da velocidade em relação ao tempo.

Tabela 10- Valores dos parâmetros ajustados dos modelos cinéticos de adsorção dos íons de cromo (VI).

Modelo cinético	Parâmetros ajustados	Adsorventes	
		CDA	COGH
Pseudoprimeira ordem	q_e (mg g ⁻¹)	21,81 ± 1,77	18,95 ± 1,57
	k_1 (h ⁻¹)	0,025 ± 0,006	0,028 ± 0,007
	R^2	0,8372	0,83
Pseudosegunda ordem	q_e (mg g ⁻¹)	24,304 ± 1,919	21,227 ± 1,671
	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	0,0015 ± 5,2 10 ⁻⁴	0,0018 ± 6,62 10 ⁻⁴
	R^2	0,8988	0,896
Elovich	a (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	0,336 ± 0,162	0,373 ± 0,179
	b (g mg ⁻¹)	3,719 ± 0,354	3,322 ± 0,315
	R^2	0,9381	0,9383

Fonte: Autoria própria (2021)

Foram ainda realizados ensaios complementares utilizando o agroquímico 2,4D. Nesse caso, foi realizado apenas um ensaio de adsorção, mantendo-se o adsorbato e adsorvente em contato por 6 h. A partir de uma solução com concentração inicial de aproximadamente 100 mg L⁻¹, foi observado um valor de capacidade de adsorção de 46,9 mg g⁻¹ para o CDA. Ademais, para o adsorvente COGH, o valor obtido foi de 48,3 mg g⁻¹, um ligeiro aumento na capacidade de adsorção em comparação ao CDA. Assim, verifica-se o potencial do emprego do adsorvente modificado com óxido de grafeno para tratamento de resíduos líquidos contendo agroquímicos como o 2,4 D, além do corante azul de metileno, conforme demonstrado anteriormente. Porém, são requeridos ensaios complementares para a compreensão de como o mecanismo de adsorção do 2,4D é alterado em decorrência da presença de óxido de grafeno adsorvente.

5 CONCLUSÃO

De acordo com as metodologias propostas por este trabalho, foi observada a obtenção do óxido de grafeno por diferentes rotas, sendo a melhor o método Hummers modificado, por meio do uso do grafite exaurido das pilhas de zinco-carbono, com a finalidade de melhorar a capacidade de adsorção dos adsorventes ao se impregnar o óxido de grafeno no carvão ativado.

Assim, pelo estudo das análises de caracterização, foi possível observar pela análise FTIR um indicativo da formação do óxido de grafeno na banda de 1500 cm^{-1} , sendo essa informação confirmada pela análise de difração de raios-X (DRX) na difração de $2\theta \cong 11^\circ$. Porém, com a espectroscopia Raman, não foi possível confirmar a presença de óxido de grafeno nas amostras, o que indica que a formação de óxido de grafeno a partir do grafite obtido das pilhas de zinco-carbono exauridas não ocorreu de forma eficiente.

Os adsorventes CDA e COGH apresentaram bons resultados na remoção do corante azul de metileno, a partir dos testes cinéticos e de equilíbrio, não sendo observada alteração na eficiência global do processo para o adsorvente COGH. No entanto, ocorreu modificação no tempo de equilíbrio de forma que para o CDA o tempo necessário para que se atingisse o equilíbrio foi de 240 min e para o COGH foi de 90 min. A diferença apresentada no desempenho, pode estar associada ao aumento do diâmetro dos poros, prevalecendo o do COGH de 4,4 nm em relação ao CDA de 4,0 nm, por maior facilidade da molécula de corante nos poros do adsorvente. No estudo da remoção do agroquímico 2,4D, por meio de ensaio de adsorção, evidenciou-se uma melhor capacidade de adsorção para o adsorvente COGH. Já o resultado obtido na remoção de íons de cromo (VI) e cromo (III) não foi satisfatório para os adsorventes empregados pelo estudo.

Assim, os resultados descritos neste trabalho indicam potencial de emprego do adsorvente modificado com óxido de grafeno (COGH) para tratamento de resíduos contendo o agroquímico 2,4D, além do corante azul de metileno.

REFERÊNCIAS

ABD-ELHAMID, A. I. et al. Evaluation of graphene oxide-activated carbon as effective composite adsorbent toward the removal of cationic dyes: Composite preparation, characterization and adsorption parameters. **Journal of Molecular Liquids**, v. 279, p. 530–539, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.162> . Acesso em: 23 de maio de 2021.

ABDEL-GHANI, N.T.; EL-CHAGHABY, G.A. Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions: a review of recent studies. **International Journal of Latest Research in Science and Technology**; v. 3; n. 1; p. 24-42; 2014. Disponível em: <https://www.mnkpublication.com/journal/ijlrst/index.php>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

AL-DEGS, Y. S. et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 16–23, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.03.001>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

AMARAL, L. A. DO et al. Água De Consumo Humano Como Fator De Risco À Saúde Em Propriedades Rurais. **Revista de Saúde Pública**, v. 37, n. 4, p. 510– 514, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0034-89102003000400017>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

ANDRONIC, L.; DUTA, A. Photodegradation processes in two-dyes systems - Simultaneous analysis by first-order spectra derivative method. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 468–475, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.019>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

ARMBRUSTER, M. H.; AUSTIN, J. B. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 467–475, 1938. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01269a066>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

AVILA, E.S. et al. Síntese e caracterização de óxido de grafeno Reduzido. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v.3, p 19-24, 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/319494041> . Acesso em: 23 de maio de 2021.

AYAWEI, Nimibofa; EBELEGI, Augustus Newton; WANKASI, Donbebe. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**. Nigéria, p. 1-12. 05 set. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

BARRETT, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**; v.73; n.1; p.373–380; 1951. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA**. RESOLUÇÃO N° 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resoluções CONAMA – Brasília, DF. 2011.

Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>; Acesso em: 14/05/2021.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**; v.60; p.309– 316; 1938. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

CHAN, L. S. et al. Error analysis of adsorption isotherm models for acid dyes onto bamboo derived activated carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 535–542, 2012. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60216-4](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60216-4). Acesso em: 23 de maio de 2021.

CHEN, J. et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, n. 1, p. 225–229, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

COLETTI, M. **Adsorção de azul de metileno em solução aquosa em casca de maracujá**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/10057> Acesso em: 23 de maio de 2021.

COLPANI, G. L. **Preparação e caracterização de adsorventes para o Remoção de Surfactantes Aniônicos em Águas Residuárias**. 2012. Dissertação (Mestrado em Eng. Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/100645>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

DEBNATH, S. et al. Optimization and mechanism elucidation of the catalytic photo-degradation of the dyes Eosin Yellow (EY) and Naphthol blue black (NBB) by a polyaniline-coated titanium dioxide nanocomposite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 330–342, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.011>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

DESTA, M. B. Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste. **Journal of Thermodynamics**; ID 375830, p. 1 - 6; 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2013/375830>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

DUARTE, Andriela da Mota. **Produção de catalisadores a base de zinco a partir de pilhas exauridas para tratamento de poluentes orgânicos em solução aquosa**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/11532>. Acesso em: 23 maio 2021.

DURU, İ.; EGE, D.; KAMALI, A. R. Graphene oxides for removal of heavy and precious metals from wastewater. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 13, p. 6097–6116, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9913-8>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. et al. Application of high resolution X-ray emission spectroscopy on the study of Cr ion adsorption by activated carbon. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, n. 12, p. 2208–2213, 2010. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.06.006>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

FARZANA, R. et al. Thermal nanosizing: Novel route to synthesize manganese oxide and zinc oxide nanoparticles simultaneously from spent Zn–C battery. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 478–488, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.055>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v 57, 385. 1906.

FREITAS, E. D. DE. **Adsorção competitiva de íons prata e cobre em argila bentonítica**. 2016. Dissertação (Mestrado em Eng. química). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2016. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/304805>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

GU, W. et al. Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 21, p. 3367–3369, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B904093P>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

GUO, C. X.; LI, C. M. A self-assembled hierarchical nanostructure comprising carbon spheres and graphene nanosheets for enhanced supercapacitor performance. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 11, p. 4504–4507, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C1EE01676H>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

HAACK, Micheli de Souza. **Caracterização de grafeno obtido por diferentes métodos utilizando espectroscopia Raman**. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Ciência e Tecnologia dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/181397>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

H. TORRES-SILVA, J. L. L.-B. Aspectos quirales del grafeno Graphene chiral elements. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, v. 19, p. 67–75, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-33052011000100008>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115–124, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1). Acesso em: 23 de maio de 2021.

HÖFELMANN, Kelaine Chaves Gomes. **Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)**. 2013. Dissertação (Mestrado em Física) - Curso de Física, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2013. Disponível em: https://www.udesc.br/arquivos/cct/id_cpmenu/877/dissertacao_kelaine_151620_7572493_877.pdf. Acesso em: 22 de maio de 2021.

HUA, P. et al. Adsorption of acid green and procion red on a magnetic geopolymer based adsorbent: Experiments, characterization and theoretical treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, n. September, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123113>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958. Disponível em: [DOI: 10.1021 / ja01539a017](https://doi.org/10.1021/ja01539a017). Acesso em: 22 de maio de 2021.

IUPAC: Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure Appl. Chem.** v. 66; p.1739–1758; 1994. Disponível em: [DOI: 10.1351/ pac199466081739](https://doi.org/10.1351/pac199466081739). Acesso em: 22 de maio de 2021.

IGWE, J.C.; ABIA, A.A.; Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob; **Eclética química**; v. 32, n. 1, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702007000100005>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

ISMAIL, M.G.B.H.; WENG, C.N.; RAHMAN, H.A.; ZAKARIA, N.A.; Freundlich Isotherm Equilibrium Equations in Determining Effectiveness a Low Cost Absorbent to Heavy Metal Removal In Wastewater (Leachate). At Teluk Kitang Landfill, Pengkalan Chepa, Kelantan, Malaysia; **Journal of Geography and Earth Science**; v. 1; n. 1; p. 01-08; 2013. Disponível em: [DOI: 10.15640/jges](https://doi.org/10.15640/jges). Acesso em: 22 de maio de 2021.

KARMAKER, S.; SINTAHA, F.; SAHA, T. K. Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Reactive Red 239 Dye from Aqueous Solution by Chitosan 8B. **Advances in Biological Chemistry**, v. 09, n. 01, p. 1–22, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4236/abc.2019.91001>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

KHAN, P. M.; ROY, K.; BENFENATI, E. Chemometric modeling of Daphnia magna toxicity of agrochemicals. **Chemosphere**, v. 224, p. 470–479, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.147>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

KORDOULI, E. et al. The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase/rutile ratios. **Catalysis Today**, v. 252, p. 128–135, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.010>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

Kumar, PS, Vincent, C., Kirthika, K., & Kumar, KS. Estudos de cinética e equilíbrio do Pb2 + na remoção de soluções aquosas pelo uso de carvão ativado revestido com nanossilver. **Jornal Brasileiro de Engenharia Química**, 27 (2), 339–346; 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/bjce/v27n2/v27n2a12.pdf>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungl. Svenska vetenskapsakademiens handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898. Disponível em: <https://doi.org/10.4236/oalib.1107228>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

LINHARES, Felipê de Aguiar; MARCÍLIO, Nilson Romeu; MELO, Pedro Juarez. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia Cum Industria**. Caxias do Sul, p. 74-79, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss2p74>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

LOBO.A.O. et al. Caracterização de Materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Instituto do vale do Paraíba**, v.1, p.1-6, 2004. Disponível em: <http://mtc-m16c.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/yolanda/2004/12.08.13.44/doc/v1.pdf>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

MA, L. et al. Adsorption of volatile organic compounds on modified spherical activated carbon in a new cyclonic fluidized bed. **Separation and Purification Technology**, v. 235, n. September 2019, p. 116146, 2020. Disponível em: [DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116146](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116146). Acesso em: 23 de maio de 2021.

MARASCHIN, Thuany Garcia. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais.) - Curso de Engenharia Química, Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: https://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/7065/2/DIS_THUANY_GARCIA_MA_RASCHIN_COMPLETO.pdf. Acesso em: 23 maio 2021.

MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010. Disponível em: [DOI: 10.1021 / nn1006368](https://doi.org/10.1021/nn1006368). Acesso em: 23 de maio de 2021.

MARIN, P. **Remoção de flúor utilizando adsorventes comerciais e um novo material sintetizado à base de grafeno**. 182 f. Tese (Doutorado) - Curso de Eng. Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/3674>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

MÉNDEZ MEDRANO, MA. GUADALUPE; ROSU, H. C.; TORRES GÓNZALES, L. A. Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. **Acta Universitaria**, v. 22, n.3, p.20–23, 2012. Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=41622592003>. Acesso em: 20 de maio de 2021.

MESHKO, V. et al. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. **Water Research**, v. 35, n. 14, p. 3357–3366, 2001. Disponível em: [DOI: 10.1016 / S0043-1354 \(01\) 00056-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00056-2). Acesso em: 22 de maio de 2021.

MÓDENES, A. N. et al. Potential of *Salvinia auriculata* biomass as biosorbent of the Cr(III): directed chemical treatment, modeling and sorption mechanism study. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 38, n. 12, p. 1474–1488, 2017. Disponível em: [DOI: 10.1080 / 09593330.2016.1234002](https://doi.org/10.1080 / 09593330.2016.1234002). Acesso em: 22 de maio de 2021.

MONDAL, B. K.; SAMANTA, A. N. Equilibrium solubility and kinetics of CO₂ absorption in hexamethylenediamine activated aqueous sodium glycinate solvent. **Chemical Engineering Journal**, v. 386, p. 1–10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.042>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

MONTE BLANCO, S. P. D. et al. Adsorption study of heavy metals in aqueous solutions aiming at the treatment of contaminated groundwater. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 54, n. 14, p. 1400–1411, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1646086>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

MORAIS, Lis Mary Bueno De. **Utilização de duas variantes do Fluorescência de Raios**

X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em águas e sedimentos. 118 f. Dissertação - Curso de ciências, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/64/64132/tde-04052005_182734/publico/liz.pdf. Acesso em: 22 de maio de 2021.

OCARIS, E. **Identificação , evolução e transformação de compostos de silício em uma biomassa tratada termicamente até altas temperaturas Identificação , evolução e transformação de compostos de silício em uma biomassa tratada termicamente até altas temperaturas.** 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ufes.br/handle/10/11094>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

OLIVEIRA, A. P. DE et al. Use of grape pomace as a biosorbent for the removal of the Brown KROM KGT dye. **Bioresource Technology Reports**, v. 2, n. 2017, p. 92–99, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.05.001>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

PEREIRA, Fulvy Antonella Venturi. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção.** 166 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/25872>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

PETERNELA, Josiane. **Desenvolvimento de carvão impregnado com nanopartículas de óxidos de cobre por método verde para remoção de nitrato em águas contaminadas.** 102 f. Dissertação (Mestrado em Eng. Química) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/3728/1/000223898.pdf>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

PRADO, João Pedro do. **Síntese do grafeno a partir do grafite de pilhas exauridas.** 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019. Disponível em: http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/11558/1/FB_COENQ_2019_1_15.pdf. Acesso em: 24 maio 2021.

RAMOS, P. H.; GUERRIRO, M. C.; RESENDE, E. C. de; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, Lavras, v. 32, n. 05, p. 1139-1143, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000500011>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

REDLICH, O.; PETERSON, D.L.; **A useful adsorption isotherm**; J.Phys. Chem.; v. 63; p. 1024-1026; 1959. Disponível em: [DOI: 10.1021/j150576a611](https://doi.org/10.1021/j150576a611). Acesso em: 22 de maio de 2021.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76–77, p. 271–294, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0001-8686%2898%2900049-9>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

SAGGIORO, E. M. et al. Photo-decolorization and ecotoxicological effects of solar compound parabolic collector pilot plant and artificial light photocatalysis of indigo carmine dye. **Dyes and Pigments**, v. 113, p. 571–580, 2015. Disponível em:

<https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/12734>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

SARICI-ÖZDEMİR, Ç. Removal of methylene blue by activated carbon prepared from waste in a fixed-bed column. **Particulate Science and Technology**, v. 32, n.3, p.311–318, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02726351.2013.851132>. Acesso em: 22 de maio de 2021.

SOLOMON, K. R. et al. Ecological risk assessment for aquatic organisms from over-water uses of glyphosate. **Journal of Toxicology and Environmental Health, part B.**, v. 6, n. January 2013, p. 289–324, 2003. Disponível em: [DOI: 10.1080 / 10937400306468](https://doi.org/10.1080/10937400306468). Acesso em: 23 de maio de 2021.

TURNER, N. H. Kinetics of chemisorption: An examination of the Elovich equation. **Journal of Catalysis**, v. 36, n. 3, p. 262–265, 1975. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90035-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90035-4). Acesso em: 23 de maio de 2021.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Sanit. Eng. Div.**, v. 89, p. 31–60, 1963.

WU, Feng-Chin *et al.* A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. **Chemical Engineering Journal**. Taiwan, p. 1-7. 01 mar. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.006>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

XING, M.; ZHUANG, S.; WANG, J. Efficient removal of Cs(I) from aqueous solution using graphene oxide. **Progress in Nuclear Energy**, v. 119, n. September, p. 103167, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.103167>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

YANG, S. et al. Development and application of carbon fiber in batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, p. 123294, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123294>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

YU, W. H.; LI, N.; TONG, D. S.; ZHOU, C. H.; LIN, C. X. C.; XU, C. Y.; Adsorption of proteins and nucleic acids on clay minerals and their interactions: **A review; Applied Clay Science**; v. 80–81; p. 443–452; 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.003>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

ZHAO, G. et al. In situ thermal conversion of graphene oxide films to reduced graphene oxide films for efficient dye-sensitized solar cells. **Materials Research Bulletin**, v. 120, n. September, p. 1–7, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110609>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

ZHOU, Q. et al. Graphene sheets from graphitized anthracite coal: Preparation, decoration, and application. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 8, p. 5186–5192, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef300919d>. Acesso em: 23 de maio de 2021.