

II-013 – ESTUDO COMPARATIVO SOBRE A ADSORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS E REATIVOS EM ÓXIDO DE GRAPHENE AMINO-Fe₃O₄-FUNCIONALIZADO

Tiago José Marques Fraga⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); aluno de Doutorado em Engenharia Química pelo PPGEQ/UFPE.

Eleonora Maria Pereira de Luna Freire⁽¹⁾

Coordenadora do Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água (LAMSA) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas. Professora Associada do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

Marilda Nascimento Carvalho⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); Doutora em Engenharia Química pelo PPGEQ/UFPE; Pós-doutorado em Engenharia Química pelo PPGEQ/UFPE.

Marcos Gomes Ghislandi⁽²⁾

Coordenador do Grupo de Pesquisa em Nanotecnologia da UFRPE (Nano A); Professor adjunto da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

Mauricio Alves da Motta Sobrinho⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP); Doutor em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine (França); Professor Associado 3 do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Recife, PE, Brasil, CEP: 50670-901

Endereço⁽²⁾: Campus das Engenharias – UACSA, Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Av. Cento e sessenta e Três, 300, Cabo de Santo Agostinho, PE, Brasil.

RESUMO

O descarte contínuo e em grande volume de efluentes têxteis constitui um dos principais passivos para corpos d'água em todo o mundo. O tratamento de efluentes têxteis é um desafio devido à sua heterogeneidade e toxicidade de seus componentes. Neste trabalho, foi desenvolvido um novo nanosorvente à base de grafeno (óxido de grafeno ferro-amino funcionalizado) para remover dois tipos de corantes da solução aquosa, usualmente empregados na indústria têxtil: Azul de Metileno (AM), Remazol Preto B (RB) e o Drimaren Vermelho (DV). Estudos cinéticos revelaram que o equilíbrio foi atingido em diferentes tempos para cada corante avaliado: 5, 90 e 120 min para o AM, RB e o DV, respectivamente. Todavia, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) se ajustou para os dados experimentais de todos os corantes. Estudos de equilíbrio permitiram determinar a capacidade máxima de adsorção máxima que foi de 1047,68 mg.g⁻¹, 589,84 mg.g⁻¹ e 219,7 mg.g⁻¹ para a adsorção do AM, RB e DV, respectivamente. O modelo de isoterma que melhor descreveu a adsorção foi Langmuir para o AM e o RB e de BET para DV. O excelente desempenho de sorção obtido nesse estudo leva a boas perspectivas em relação ao emprego do óxido de grafeno amino-Fe₃O₄-funcionalizado (OG-NH₂-Fe₃O₄) como nano-absorvente de corantes reativos.

PALAVRAS-CHAVE: Grafeno, Corantes Têxteis, Funcionalização, Isotermas, Nanotecnologia.

INTRODUÇÃO

Os corantes são compostos orgânicos amplamente utilizados nas indústrias têxtil, alimentícia, de pintura e outras, que podem causar sérios danos ao equilíbrio ambiental e à saúde humana (ARAÚJO *et al.*, 2018). Sua capacidade de degradação em compostos aromáticos e carcinogênicos pode causar várias doenças, como eczema cutâneo, hipersensibilidade, alergias, inflamação dos olhos e do trato respiratório, asma e câncer (ALBADARIN *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2016). Com o objetivo de suprimir esses impactos, estudos vêm sendo desenvolvidos, propondo métodos alternativos para remoção de corantes de efluentes têxteis, como

biossorção, filtração combinada, degradação fotocatalítica. No entanto, seus custos operacionais continuam sendo um desafio a ser superado. A adsorção, por outro lado, considerada geralmente um tratamento secundário, apresenta baixo custo para remoção de corantes têxteis, uma vez que adsorventes de baixo custo podem ser facilmente empregados com resultados satisfatórios (ATTALLAH *et al.*, 2013). Nesse sentido, vários adsorventes foram desenvolvidos para melhorar a capacidade de adsorção, maximizando a separação adsorvente do adsorbato e diminuir seus custos.

O grafeno é um material bidimensional (*2D material*), que possui propriedades físico-químicas diferenciadas como: elevada resistência mecânica, alta condutividade elétrica e térmica, maleabilidade e flexibilidade para aplicações eletrônicas e sensoriais, e alta seletividade química, dependendo de sua funcionalização. Do ponto de vista do processo adsorptivo, dentre as mais variadas propriedades do grafeno, merece destaque a sua elevada área superficial teórica, $\sim 6320,00 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (PARK; RUOFF, 2009). Estudos preliminares têm demonstrado que materiais de origem gráfitica possuem excelente capacidades de adsorção frente a corantes têxteis, sendo reportados resultados recentes de estudos com grafite expandido (OLIVEIRA *et al.*, 2019; CARVALLHO *et al.*, 2016). Contudo, trabalhos recentemente publicados na literatura demonstram que o óxido de grafeno (OG) possui capacidade de adsorção na monocamada da ordem de $500 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (ARAÚJO *et al.*, 2018; YUSUF *et al.*, 2015). O grafeno e o OG podem ser funcionalizados por vias covalentes e não covalentes. A funcionalização covalente é caracterizada por fortes forças de ligação entre o plano basal e o ligante. A funcionalização não-covalente, por outro lado, é caracterizada por forças de ligação fracas, tais como forças de van der Waals, interações eletrostáticas e pontes de hidrogênio (EIGLER; HIRSH, 2014).

Neste trabalho, o OG foi covalentemente funcionalizado com dietilenotriamina (EDTA) em meio de etilenoglicol. Além disso, as nanopartículas de Fe_3O_4 também foram ancoradas no OG, via método solvotérmico. A funcionalização não covalente ocorreu paralelamente à funcionalização amina. Caracterizações foram realizadas para melhor compreensão dos mecanismos de adsorção. Finalmente, o novo adsorvente, OG- $\text{NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, foi empregado na remoção dos corantes sintéticos AM, RB e DV. Ensaios do efeito do pH nos processos de adsorção, juntamente com estudos de cinética e equilíbrio, foram realizadas e amplamente discutidas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese, funcionalização e caracterização do GO

O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado pelo método dos Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMANN, 1958; ARAÚJO *et al.*, 2018). Adicionou-se 1,0 g de grafite em pó (Merck, 99% P.A.) juntamente com 25 mL de H_2SO_4 a 99% P.A. em um frasco, sob agitação e temperatura rigorosamente controlada abaixo de 12°C até homogeneização da mistura. Em seguida, adicionou-se lentamente 3,0 g de KMnO_4 e ajustou-se a temperatura a 32°C durante um período de 6 horas. Após a reação de oxidação do grafite foram adicionados 35 mL de peróxido de hidrogênio a 30% para completar a oxidação. Em seguida foram adicionados 200 mL de ácido clorídrico a 25%. Posteriormente, a amostra foi sucessivamente lavada com água destilada até o pH da suspensão estabilizar. Após a lavagem, o óxido de grafite foi submetido à exfoliação por banho de ultrassom por 4h para que se obtivessem as nanofolhas de OG.

Uma alíquota de 200,0 mL de suspensão de OG ($\sim 0,025 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) foi separada e misturada com 250 mL de monoetilenoglicol, sob aquecimento até atingir a temperatura de 180°C . Na sequência, adicionou-se à mistura 0,5 g de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3,0 g de acetato de sódio e 30 mL de dietilenotriamina (EDTA) (Sigma Aldrich, 99% P.A.). A reação de funcionalização ocorreu em modo batelada, em um reator de refluxo de 600 mL, com agitação vigorosa por 6 horas e temperatura rigorosamente controlada a 180°C . A reação de funcionalização covalente dos grupos amina ocorre em paralelo com a ancoragem das nanopartículas de Fe_3O_4 no plano basal do OG- NH_2 (Figura 1). Após a reação, a mistura foi arrefecida até à temperatura ambiente (24°C). Posteriormente, lavada com 150 mL de etanol e lavada sucessivamente com água destilada. Finalmente a suspensão foi decantada e o sobrenadante foi removido. A suspensão de OG funcionalizada foi então estocada para realizar varredura UV-Vis e posterior análise de caracterização, bem como para uso no processo de adsorção.

Análises de espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman e Difração de raios-X (DRX) foram realizadas para caracterizar o pó de grafite precursor, o OG e o OG-NH₂-Fe₃O₄, a fim de avaliar suas propriedades físico-químicas e morfológicas destes materiais. Os resultados foram interpretados, comparados e sua relação com a adsorção foi destacada.

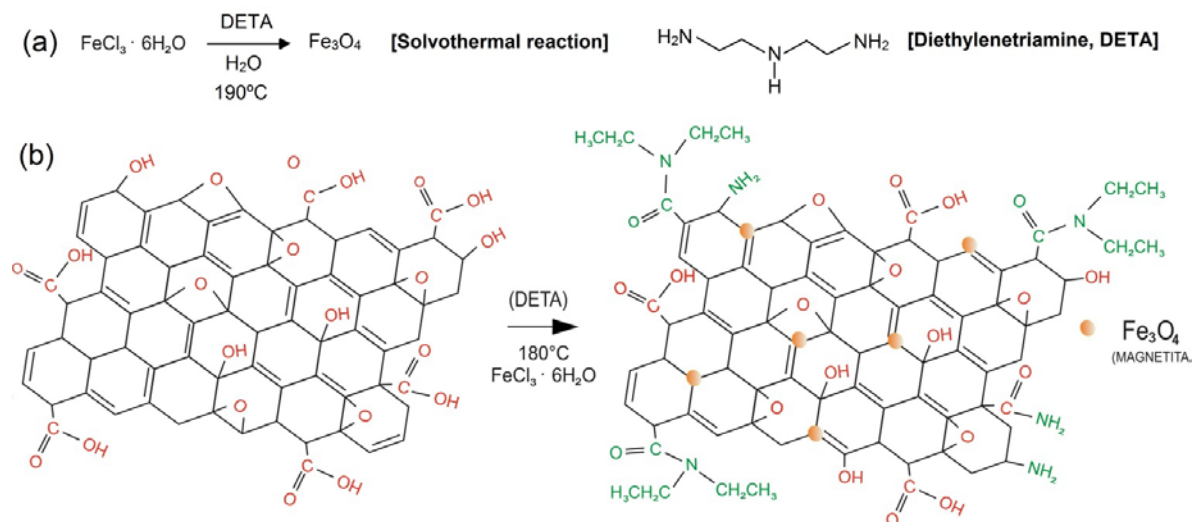


Figura 1: a) reação de oxidação do FeCl₃ pelo método solvotérmico para a formação de nanopartículas de Fe₃O₄; b) funcionalização do OG com aminas e ancoragem das nanopartículas de Fe₃O₄.

Fonte: o autor.

Corantes têxteis

Os corantes empregados nos experimentos descritos neste trabalho foram o catiônico Azul de Metileno (AM) e os reativos aniônicos Remazol Preto B (RB) e Drimaren Vermelho (DV). As estruturas moleculares de todos os corantes estão descritas na Figura 2.

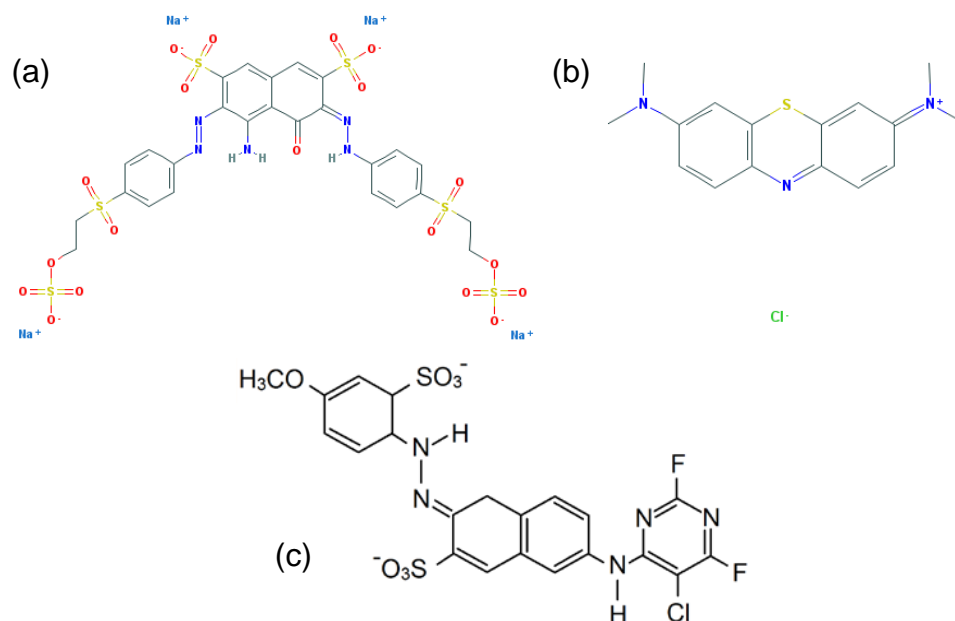


Figura 2: Estruturas moleculares do Remazol Preto B (a), do Azul de Metileno (b) e do Drimaren Vermelho (c).

Fonte: PubChem (2018)

Adsorção em Batelada

As amostras de solução corante foram transferidas para erlenmeyers de 125 mL e alíquotas da suspensão OG-NH₂-Fe₃O₄ foram adicionadas. Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, nas seguintes condições: 25 ° C, 25 mL de solução adsorvente, agitação de 300 rpm e pH da solução natural. Posteriormente, o OG-NH₂-Fe₃O₄ foi separado da fase líquida por filtração em filtros de PTFE (45 µm). A porcentagem do corante adsorvido no OG-NH₂-Fe₃O₄ (eficiência de remoção, %) e a capacidade de adsorção (q, mg.g⁻¹) foram calculadas usando as Equações 1 e 2.

$$(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

equação (1)

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

equação (2)

Efeito do pH na Adsorção

Experimentos para avaliar a influência do pH na adsorção foram realizados, avaliando-se a capacidade de adsorção, na faixa de pH de 2 a 12. Alíquotas de 1,0 mL da suspensão OG-NH₂-Fe₃O₄ foram colocadas em contato com 25,0 mL de solução corante sob agitação a 300 rpm durante o tempo em que o sistema atingiu o estado de equilíbrio, 90 e 120 min para RB e DR, respectivamente. Após o processo de adsorção, o adsorvente foi separado do adsorbato por filtração em filtros PTFE de 45 µm e as concentrações finais das amostras foram lidas no espectrofotômetro UV-Vis.

Experimentos de cinética e de equilíbrio de adsorção

Experimentos cinéticos em batelada foram realizados através da mistura de alíquotas de 25 mL de solução corante com concentração inicial (C₀) de 20 mg.L⁻¹ com 1,0 mL de suspensão OG-NH₂-Fe₃O₄ sob agitação de 300 rpm. O tempo de contato variou de 1 a 120 min. As experiências foram conduzidas a 25 ° C e 1 atm. Para obter os parâmetros cinéticos de adsorção (constante cinética de adsorção, k_f, k_s e k_{ID}), os dados foram modelados utilizando o ajuste não linear fornecido pelo software Origin® 6.0. A modelagem dos dados foi realizada de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) de Lagergren, o de pseudo-segunda ordem (PSO) de Ho e o de difusão intraparticular (IPD), representados pelas Equações 3, 4 e 5, respectivamente (LAGERGREN, 1898; HO; MCKAY, 2000).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_f t})$$

equação (3)

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{(1 + k_s q_e t)}$$

equação (4)

$$q_t = k_{ID} t^{1/2} + k_0$$

equação (5)

Da mesma forma, estudos de equilíbrio foram realizados variando-se a concentração de corante entre 10 e 500 mg.L⁻¹, onde foi possível determinar os modelos de isothermas que melhor descreveram os mecanismos de adsorção. O tempo de contato foi fixado em 20 minutos para garantir o equilíbrio total. As experiências foram realizadas a 25 ° C, 300 rpm e a solução de corante com pH 12,0. Após os experimentos, todos os dados experimentais foram plotados e as isothermas foram ajustadas. Os parâmetros de adsorção, como a constante de equilíbrio (K_L) e a capacidade máxima de adsorção (q_m), foram obtidos de acordo com o modelo ajustado aos dados experimentais. Os dados foram modelados utilizando a ferramenta “ajuste não linear” do Origin® 6.0, seguindo os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e BET (somente para DV), expressos pelas Equações 6, 7, 8 e 9:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

equação (6)

onde q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}); K_L é a constante de equilíbrio (L.mg^{-1}); C a concentração de adsorbato (mg.L^{-1}); e q a capacidade de adsorção para cada concentração (mg.g^{-1}).

$$q = K_F C^{1/n} \quad \text{equação (6)}$$

onde K_F é a constante de Freundlich (L.mg^{-1}), $1/n$ é o fator de heterogeneidade, C é a concentração da solução (mg.L^{-1}) e q a capacidade de adsorção (mg.g^{-1}).

$$q = \frac{RT}{b_T} \ln(a_T C) \quad \text{equação (7)}$$

onde a_T é a constante de ligação no equilíbrio (L.mol^{-1}); b_T é a constante de Temkin; R é a constante universal dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); e T é a temperatura ambiente, na qual o experimento é realizado (K).

$$q = q_m \frac{K_s C}{(1 - K_l C)(1 - K_l C + K_s C)} \quad \text{equação (9)}$$

Como pode ser visto, a Equação 9 apresenta três graus de liberdade (K_s , K_l e q_m), sendo q_m a capacidade máxima de adsorção monocamada (mg.g^{-1}), K_l a constante de equilíbrio de adsorção para as camadas superiores e K_s constante de equilíbrio para a primeira camada (EBADI *et al.*, 2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização

Os espectros de FTIR (Figura 3a) exibiram os picos característicos a $1632,5 \text{ cm}^{-1}$, atribuídos à vibração de estiramento do grupamento C=O para o OG e o $\text{OG-NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$. A banda larga entre 3427 e 3250 cm^{-1} é referente à vibração de alongamento O-H dos grupos de ácidos carboxílicos de OG (FRAGA *et al.*, 2018; ZHANG *et al.* 2015), e também apareceu no espectro do $\text{OG-NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$. No entanto, bandas com intensidade média entre 3300 e 3500 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de grupos amina (-NH alongamento de vibração) na superfície adsorvente. No espectro de $\text{OG-NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, o pico a 580 cm^{-1} é atribuído à vibração da ligação Fe-O do Fe_3O_4 . Esses dados confirmaram que ambas as rotas de funcionalização foram bem sucedidas. Os padrões de DRX evidenciaram uma diminuição consistente no pico gráfico a 2θ $25,5^\circ$ (Figura 3b), o que indica uma oxidação bem sucedida do grafite. No entanto, não é suficiente para oxidar 100% de grafite, uma vez que este pico permanece, em intensidade muito baixa, nos padrões OG e $\text{OG-NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Os espectros Raman de todos os sistemas de carbono possuem um conjunto de bandas características (Figura 3c). As bandas principais são a banda D ($\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$) e a banda G ($\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$), bem como alguns outros harmônicos de segunda ordem. De acordo com a análise, as duas características mais intensas do pó de grafite são, como esperado, o pico G a $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ e o pico 2D a $\sim 2681 \text{ cm}^{-1}$. Para o grafeno oxidado (OG) e funcionalizado ($\text{OG-NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$), nenhum pico 2D claro pode ser identificado (FRAGA *et al.*, 2018).

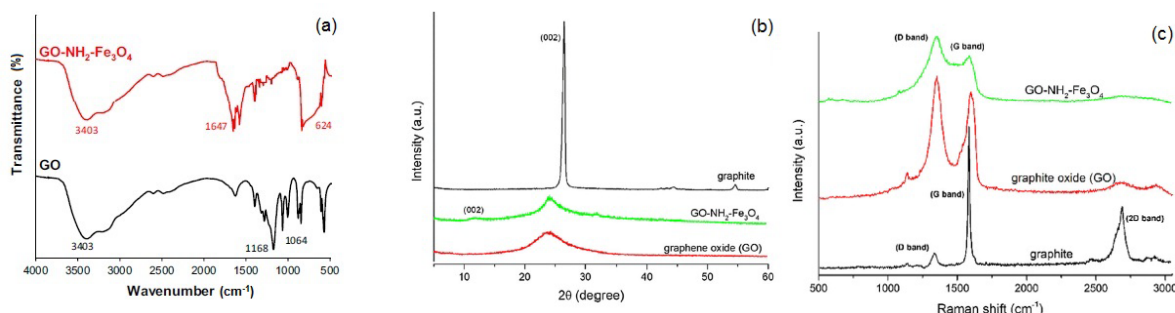


Figura 3: a) FTIR para o OG e $\text{OG-NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; b) DRX para o grafite, OG e $\text{OG-NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) Espectro Raman para o grafite, OG e $\text{OG-NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Fonte: Fraga *et al.* (2018)

Efeito do pH

A Figura 4a mostra a análise do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o OG-NH₂-Fe₃O₄, conforme estudo realizado por Fraga *et al.* (2018). Além disso, o efeito do pH na adsorção, avaliado para RB e DV, é representado na Figura 4b. Todavia, diferente da adsorção de Azul de Metileno pelo OG-NH₂-Fe₃O₄, que é substancialmente afetado pelas variações de pH (ARAÚJO *et al.*, 2018; FRAGA *et al.*, 2018), os corantes RB e DV não apresentaram mudanças significativas em sua capacidade de adsorção com mudanças do pH da solução (Figura 4). Este fenômeno está relacionado às principais interações π - π do empilhamento, devido às grandes estruturas moleculares dos dois corantes e do plano grafênico. Nesse sentido, mudanças nas cargas de superfície do OG-NH₂-Fe₃O₄ não são suficientes para conter as moléculas RB e DV. Portanto, a interação π - π é o mecanismo que governa a adsorção.

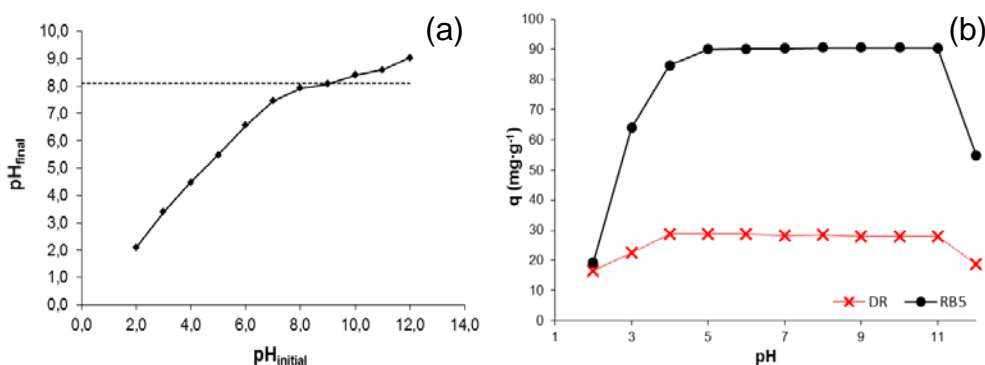


Figura 4: a) ponto de carga zero do OG-NH₂-Fe₃O₄ (Fonte: Fraga *et al.*, 2018); b) efeito do pH na adsorção do RB e do DV.

Cinética de adsorção

Experimentos de cinética de adsorção mostraram que o AM atinge o estado de equilíbrio muito rapidamente, dentro de 5 min (Figura 5a). Verificou-se também que o modelo de PSO melhor se ajusta aos dados experimentais com R^2 0,999. Os parâmetros de cinética, obtidos através do modelo de PSO, para o AM foram $q_e = 966,39 \text{ mg.g}^{-1}$ e $k_s = 3,17 \cdot 10^{-2} \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Os experimentos cinéticos mostraram que a adsorção de RB e DV atingiu o estado de equilíbrio após 90 e 30 min, respectivamente (Figura 5c). Além disso, modelagem matemática foi realizada para os dados cinéticos do RB e do DV e o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou para ambos os corantes. A taxa constante cinética (k_s) e a capacidade de adsorção em equilíbrio (q_e) foram obtidas para RB e DV: $2,40 \cdot 10^{-3}$ e $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ g.mg}^{-1} \text{ L}^{-1}$; e 177,85 e 172 mg.g^{-1} .

Equilíbrio de adsorção

Ensaio de equilíbrio evidenciaram que a adsorção do AM e do RB tiveram um comportamento favorável (Figura 5b e d). Além disso, a adsorção DV mostrou pontos de inflexão em $C = 130 \text{ mg.L}^{-1}$, conforme descrito na Figura 5d. Os parâmetros de equilíbrio para os corantes, obtidos de acordo com cada modelo avaliado, estão sumarizados na Tabela 1. Após a modelagem matemática, foi verificado que a adsorção do AM obteve um resultado bastante satisfatório de capacidade máxima de adsorção na monocamada (q_m) de $1047,81 \text{ mg.g}^{-1}$. A constante de equilíbrio de adsorção para o AM, obtida através do ajuste da isoterma de Langmuir foi $3,65 \cdot 10^{-1} \text{ L.mg}^{-1}$. A modelagem matemática mostrou que o modelo de Langmuir se ajustou melhor para os dados experimentais para RB, enquanto a isoterma BET se ajustou melhor à adsorção do RB. Nessa situação, o valor de R^2 estava próximo de 0,95 e o χ^2 foi pelo menos da metade comparado aos dos outros modelos. Comportamento semelhante foi obtido por Carvallho *et al.* (2016) quando testaram a adsorção do *Reactive Brilliant Blue* em nanoplatelets de grafite. A capacidade máxima de adsorção (q_m) obtida para RB e DV foi de 589,84 e 219,75 mg.g^{-1} , respectivamente.

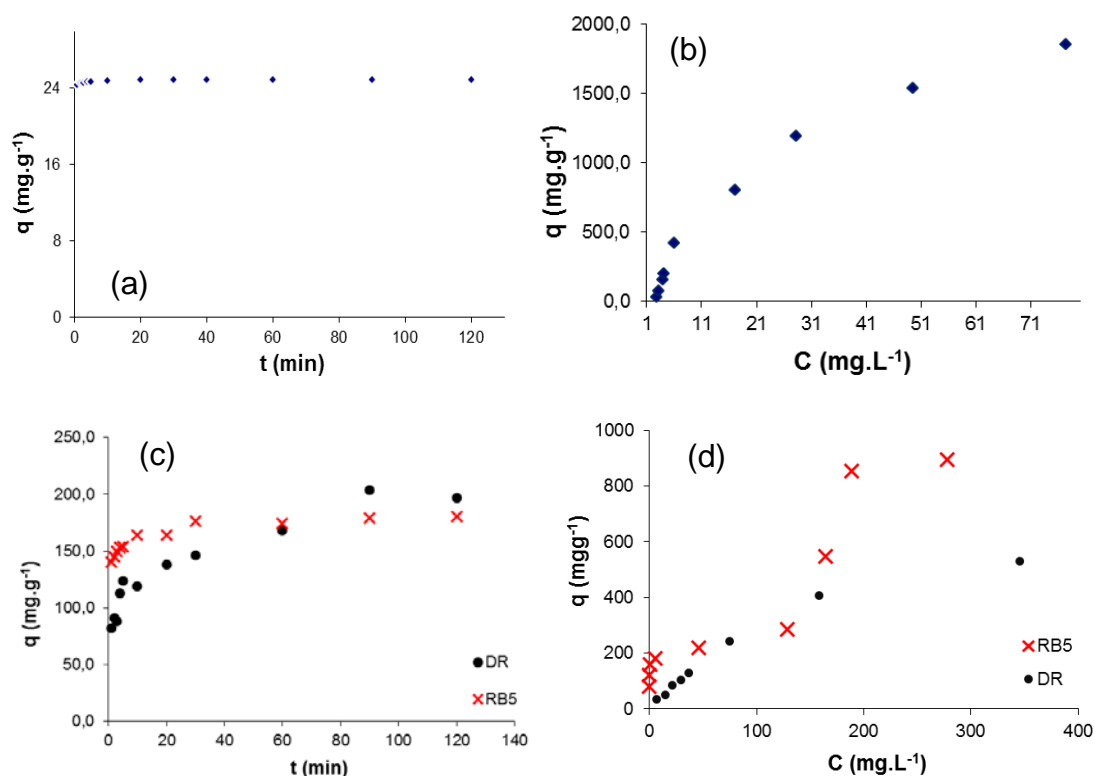


Figura 5: a) Dados cinéticos experimentais para a adsorção do AM; b) dados experimentais do equilíbrio de adsorção para o AM; c) a) dados cinéticos experimentais para a adsorção do RB e do DV; d) dados experimentais de equilíbrio de adsorção para o RB e o DV

Tabela 1: Parâmetros de equilíbrio para a adsorção do AM, RB e do DV no OG-NH₂-Fe₃O₄.

Langmuir					
adsorvente/adsorbato	q_m (mg.g ⁻¹)	K_{Eq} (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2	χ^2
OG-NH ₂ -Fe ₃ O ₄ /AM	1047,81	$3,65 \cdot 10^{-1}$	$5,45 \cdot 10^{-3}$	0,936	365,25
OG-NH ₂ -Fe ₃ O ₄ /RB	589,84	$2,25 \cdot 10^{-3}$	0,471	0,994	299,80
OG-NH ₂ -Fe ₃ O ₄ /DV	17622,47	$1,90 \cdot 10^{-4}$		0,860	11989,87
Freundlich					
adsorvente/adsorbato	K_f (mg.g ⁻¹).(L.mg ⁻¹) ⁿ	n		R^2	χ^2
OG-NH ₂ -Fe ₃ O ₄ /AM	15,20	2,31		0,802	15352,81
OG-NH ₂ -Fe ₃ O ₄ /RB	$2,37 \cdot 10^{-2}$	4,16		0,993	376,49
OG-NH ₂ -Fe ₃ O ₄ /DV	3,79	1,04		0,860	11860,89
Temkin					
adsorvente/adsorbato	a_T (L.mol ⁻¹)	b_T (kJ.mol ⁻¹)		R^2	χ^2
OG-NH ₂ -Fe ₃ O ₄ /AM	55,96	30,58		0,917	562,33
OG-NH ₂ -Fe ₃ O ₄ /RB	$1,02 \cdot 10^{-1}$	18,41		0,948	2366,51
OG-NH ₂ -Fe ₃ O ₄ /DV	210,08	54,3		0,490	45149,61
BET					
sorbent/sorbate	q_m (mg.g ⁻¹)	K_I	K_S	R^2	χ^2
OG-NH ₂ -Fe ₃ O ₄ /DV	219,75	$2,7 \cdot 10^{-3}$	36,32	0,951	5222,28

Interações adsorvente-adsorvato

Uma vez que a presença de pares de elétrons de átomos de nitrogênio desses compostos aumenta a disponibilidade de π -elétrons deslocados sobre toda a estrutura amino-funcionalizada do grafeno (EIGLER; HIRSCH 2014; CALIMAN *et al.*, 2018). Essa nova configuração de empilhamento eletrônico contribui para melhorar as interações entre o RB (que possui quatro anéis aromáticos e duas ligações azo em sua estrutura) e OG-NH₂-Fe₃O₄. Além disso, as interações sorvente-sorbato podem ocorrer no plano grafênico (empilhamento π - π) e próximo a porções funcionais sobre sua estrutura (ligações de hidrogênio e forte relação doador-receptor de elétrons). Consequentemente, a capacidade máxima de adsorção de OG-NH₂-Fe₃O₄ para o AM e o RB aumentou substancialmente em comparação com testes realizados com o OG. Esses resultados estão de acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura, nos quais avaliações comparativas evidenciaram o aumento da capacidade de sorção do grafeno aminado e funcionalizado com óxido de ferro em relação aos seus precursores, GO e rGO (AI *et al.*, 2011; SHU *et al.*, 2017, WANG *et al.*, 2018). As interações mais comumente constatadas entre adsorventes a base de grafeno e corantes têxteis estão descritas no esquema representado pela Figura 6.

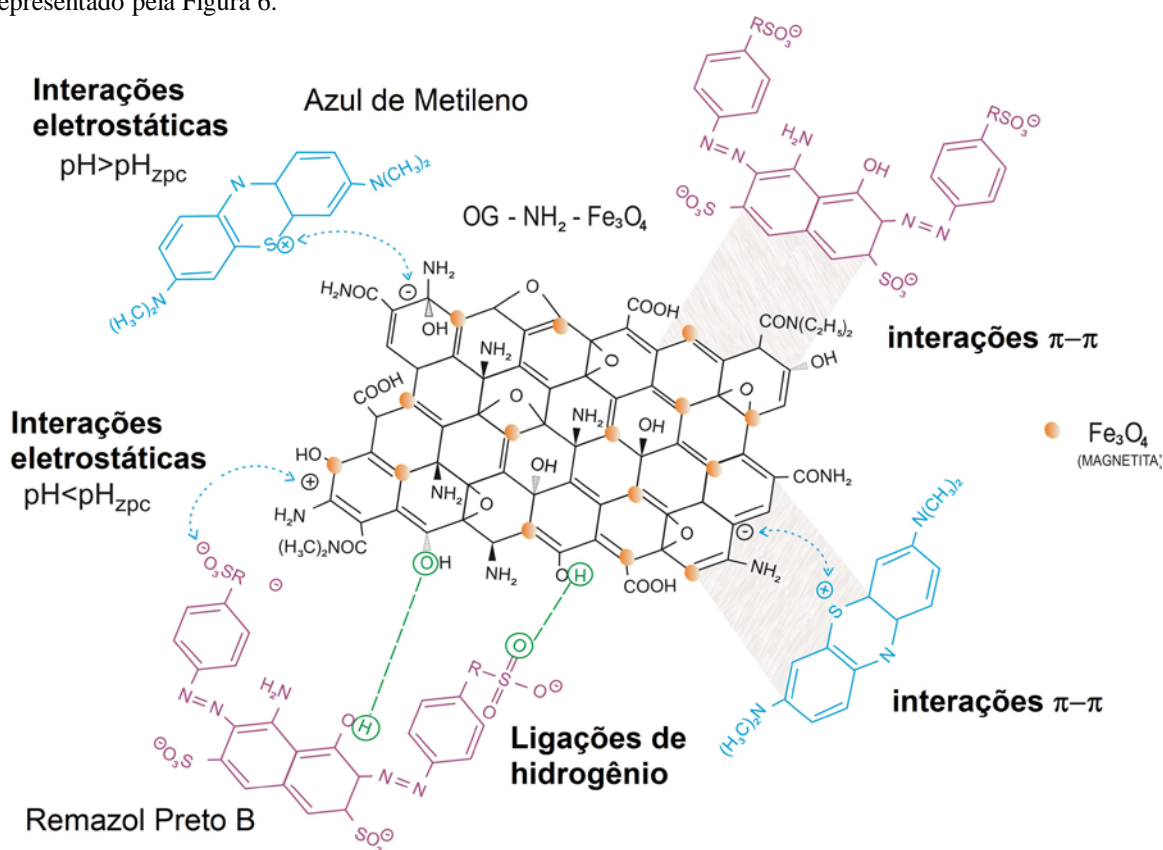


Figura 6: esquema demonstrando as interações que ocorrem a nível molecular no processo adsorptivo de um corante catiônico (AM) e de outro reativo (RB).

Fonte: o autor.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, o óxido de grafeno foi funcionalizado com sucesso com nanopartículas de amina e Fe₃O₄ para aumentar sua capacidade de adsorção para o corante catiônico Azul de Metileno (AM) e os reativos Remazol Preto B (RB) e Drimaren Vermelho (DV). Experimentos de cinética e equilíbrio foram conduzidos em condições ambientais e verificou-se que o sistema com o AM atingiu o estado de equilíbrio muito rapidamente, dentro de 5 min; enquanto que os corantes RB e DV, em 30 e 90 min, respectivamente. Além disso, o modelo de pseudo-segunda ordem melhor ajustou os dados experimentais para ambos os corantes. Uma elevada capacidade de adsorção (1047, 589 e 219 para AM, RB e DR, respectivamente) e fácil processo de separação levam a perspectivas promissoras em termos de aplicações em grande escala de óxido de grafeno funcionalizado com amino como nano-absorvente de corantes tóxicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AI, L.H.; ZHANG, C.Y.; CHEN, Z.Y. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, p. 1515–1524, 2011.
2. ALBADARIN, A.B., CHARARA, M., TARBOUSH, B.J.A. Mechanism analysis of tartrazine biosorption onto masau stones; a low cost by-product from semi-arid regions. *Journal of Molecular Liquids*, v. 242, p. 478–483, 2017.
3. ARAUJO, C.M.B., ASSIS FILHO R.B., BAPTISTTELLA, A.M.S., NASCIMENTO, G.F.O., DA COSTA, G.R.B., CARVALHO, M.N., GHISLANDI, M., DA MOTTA SOBRINHO, M.A. Systematic study of graphene oxide production using factorial design techniques and its application to the adsorptive removal of methylene blue dye in aqueous medium. *Materials Research Express*, v. 5 (6), p. 065042, 2018.
4. ATTALLAH, F.M., AHMED, M.I., HAMED, M.M. Treatment of industrial wastewater containing Congo Red and naphthol green B using low-cost adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, p. 1106–1116, 2013.
5. CALIMAN, C.C., MESQUITA, A.F., CIPRIANO, D.F., FREITAS, J.C.C., COTTA, A.A.C., MACEDO, W.A.A., PORTO, A.O. One-pot synthesis of amine-functionalized graphene oxide by microwave-assisted reactions: an outstanding alternative for supporting materials in supercapacitors. *RSC Advances*, v. 8, p. 6136–6145, 2018.
6. CARVALLHO, M.N., SILVA, K.L., SALES, D.S., FREIRE, E.M.P.L., DA MOTTA SOBRINHO, M.A., GHISLANDI, M.G. Dye removal from textile industrial effluents by adsorption on exfoliated graphite nanoplatelets: kinetic and equilibrium studies. *Water Science and Technology*, v. 73 (9), p. 2189–2198, 2016.
7. EIGLER, S., HIRSCH, A. Chemistry with graphene and graphene oxide – challenges for synthetic chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, p. 2–21, 2014.
8. FRAGA, T.J.M., LIMA, L.E.F., CARVALHO, M.N., FREIRE, E.M.P.L., GHISLANDI, M.G., DA MOTTA SOBRINHO, M.A. Amino-Fe₃O₄-functionalized Graphene Oxide as a novel adsorbent of Methylene Blue: kinetics, equilibrium and recyclability aspects. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 1–10, 2018.
9. HO, Y.S., MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, v. 34(3), p. 735–742, 2000.
10. HUMMERS, W.S., OFFEMAN, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80 (6), p. 1339–1339, 1958.
11. LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vet. Handlingar* 1898.
12. OLIVEIRA, E.H.C., MENDONÇA, E.T.R., BARAUNA, O.S., FERREIRA, J.M., DA MOTTA SOBRINHO, M.A. Study of variables for optimization of the dye indosol adsorption process using red mud and clay as adsorbents. *Adsorption*, v. 22 (1), p. 59–69, 2016.
13. OLIVEIRA, E.H.C., MARQUES FRAGA, D.M.S., DA SILVA, M.P., FRAGA, T.J.M., CARVALHO, M.N., FREIRE, E.M.P.L., GHISLANDI, M.G., DA MOTTA SOBRINHO, M.A. Removal of toxic dyes from aqueous solution by adsorption onto highly recyclable xGnP® graphite nanoplatelets. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7 (2), n. 103001, 2019.
14. PARK, S., RUOFF, R.S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, v. 4, p. 217–224, 2009.
15. SHU, D., FENG, F., HAN, H., MA, Z. Prominent adsorption performance of amino-functionalized ultra-light graphene aerogel for methyl orange and amaranth. *Chemical Engineering Journal*, v. 324, p. 1–9, 2017.
16. YUSUF, M., ELFGHI, F.M., ZAIDI, S.A., ABDULLAH, E.C., KHAN, M.A. Applications of graphene and its derivatives as an adsorbent for heavy metal and dye removal: a systematic and comprehensive overview. *RSC Advances*, v. 5, p. 50392–50420, 2015.
17. WANG, S., LI, X., LIU, Y., ZHANG, C., TAN, X., ZENG, G., SONG, B., JIANG, L. Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 342, p. 177–191, 2018.