

COMPARATIVO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE NANOFOLHAS DE GRAFENO PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS COM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA

**B. S. Damasceno¹, E. H. C. de Oliveira², M. G. Ghislandi¹, M. N. Carvalho², L. K.
C. da Silva¹**

Rod. BR 101 (antiga), Nº 5225 - Cone Multimodal - Cabo de Santo Agostinho – PE

Email: lilian.kassia@gmail.com

¹Universidade Federal Rural de Pernambuco - UACSA

²Universidade Federal de Pernambuco

RESUMO

Com o advento da nanotecnologia, o grafeno foi classificado como um dos principais novos tipos de nanopartículas e destaca-se devido a suas propriedades peculiares. No presente estudo avaliou-se o processo de adsorção dos corantes Direct Red 80 e Azul Indosol SFGL Direct Blue em grafeno xGnP®. O grafeno foi caracterizado através de microscopia de transmissão eletrônica, microscopia de força atômica e o ponto de carga a fim de conhecer melhor sua morfologia, estrutura e propriedades eletrostáticas. Os objetivos dos ensaios de adsorção visaram otimizar as variáveis que mais influenciam no processo adsorptivo, tais como massa do adsorvente, concentração do corante e tempo de contato, obtendo como valores otimizados 0,01g, 100mg.L⁻¹ e 6h.

Palavras-chaves: grafeno; adsorção; corantes têxteis.

INTRODUÇÃO

Indústrias têxteis em todo o mundo possuem potenciais contaminantes de corpos hídricos, podendo-se destacar os corantes utilizados durante o processo de tingimento. Esses corantes são, em sua maioria, constituídos de estruturas químicas

complexas, projetados para apresentarem alta estabilidade e serem resistentes à luz (agentes químicos e biológicos), o que dificulta a identificação dos compostos contaminantes e sua adequada remoção. Existem mais de 100 mil marcas de corantes comerciais que produzem, anualmente, cerca de 700 mil toneladas do produto (1), das quais se estima até 10 % são perdidas durante a sua aplicação (2).

Tendo em vista este fato, o tratamento dos efluentes contendo estes tipos de corantes tem sido um grande desafio. Com isto, houve a necessidade da busca por novas alternativas tecnológicas, destacando-se as técnicas de adsorção (3). Dentre os materiais em estudo no uso destes métodos, destacam-se os materiais de carbono, incluindo o grafeno (4). Ele, sendo uma camada densamente povoada por átomos de carbono entrelaçados numa estrutura bidimensional, tem atraído grande interesse desde sua descoberta, em 2004 (4). Possui propriedades únicas, tais como grande área superficial, condutividade elétrica extremamente elevada e altíssima resistência mecânica (5).

Entretanto, os estudos da adsorção em grafeno ainda se encontram em fase incipiente. Porém, os recentes estudos vêm apresentando um adsorvente promissor. No presente estudo, avaliou-se a capacidade de adsorção do grafeno XGNP para os corantes aniônicos Direct Red 80 e Indosol SFGL Direct Blue, muito utilizados na indústria têxtil pernambucana, propondo uma alternativa tecnológica, a fim de implementar métodos e técnicas capazes de garantir a mitigação ou a eliminação de contaminantes presentes em efluentes líquidos em condições de serem absorvidos pelos cursos naturais ou reutilizados por processos industriais.

Os dados obtidos a partir de ensaios experimentais mostraram uma boa taxa de remoção do corante. Foram avaliadas as variáveis que influenciam o processo adsorativo: a massa e o pH. Os resultados indicam a eficiência do adsorvente analisado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Adsorvente e sua caracterização - Grafeno (xGnP®)

No trabalho realizado foram utilizadas nanoplaquetas de grafeno (xGnP® , categoria M - 25 microns) adquiridas da XG Sciences (EUA). De

acordo com informações constantes na ficha técnica do fabricante, o grafeno utilizado neste estudo foi produzido por meio de expansão de micro-ondas a altas temperaturas e contém menos de 1% de peso de oxigênio mantido como grupos funcionais (ácido carboxílico, éter e hidroxilo) ligados à superfície da folha. A caracterização de grafeno foi realizada por microscopia de força atômica (AFM), para determinação da espessura média das nanofolhas de grafeno, e microscopia eletrônica de transmissão (MET), para dimensionamento superficial.

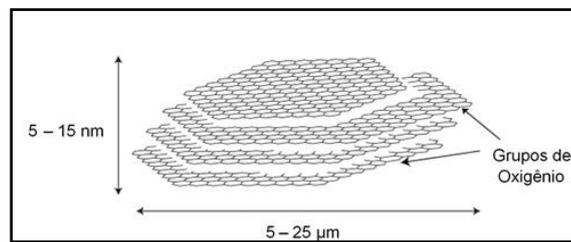


Figura 1. Representação das Nanoplaquetas de Grafeno xGnP®. Adaptado: XG Sciences, 2015.

Para determinação do ponto de carga zero do adsorvente, foram colocados em contato 0,05g do adsorvente com 20ml da solução de cloreto de sódio (NaCl – 0,05mol.L⁻¹), sob diferentes condições de pH inicial (2,3,4,5,6,7,8,9 e 10). O pH inicial foi ajustado utilizando-se uma solução de ácido clorídrico (HCl – 0,1mol.L⁻¹) e hidróxido de sódio (NaOH - 0,1mol.L⁻¹). As soluções foram deixadas sob agitação por 24 horas em uma mesa agitadora com agitação de 150 rpm a uma temperatura de 25°C para que fosse atingida a condição de equilíbrio. Posteriormente, foram filtradas e realizadas as medições de concentração final. A determinação do ponto de carga zero pôde ser estimado por meio da construção do gráfico pH final versus pH inicial, na qual será apresentado no posteriormente.

Adsorvato

a) Corante Direct Red 80

O adsorvato selecionado foi o corante direto obtido comercialmente pela empresa Sigma – Aldrich®, com fórmula molecular C₄₅H₂₆N₁₀Na₆O₂₁S₆ e uma massa molecular de 1373,07 g/mol,

apresentando quatro (04) grupos cromóforos do tipo azo (-N=N-), como na Figura 2.

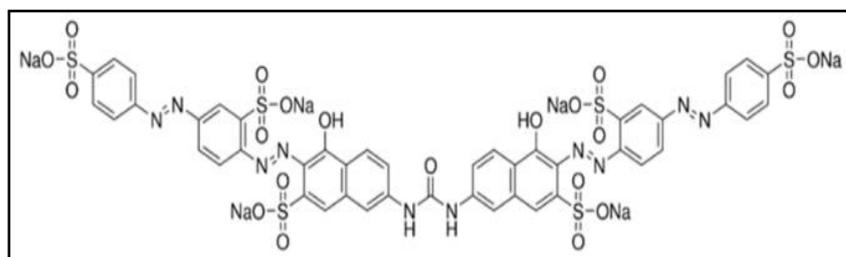


Figura 2. Estrutura Molecular do corante Direct Red 80. Fonte: Sigma – Aldrich®.

b) Corante Indosol direct blue

O Indosol SFGL *direct blue* é um corante têxtil aniônico obtido comercialmente, utilizado para colorir fibras de algodão, doado pela indústria Archroma / Clariant®. Indosol SFGL azul (Figura 3) é caracterizado como um corante direto, contendo compostos solúveis em água através de interações de van der Waals, com mais do que um grupo azo (diazó, triazo, etc). Devido a política de sigilo da empresa, não foi possível obter a estrutura exata deste corante.

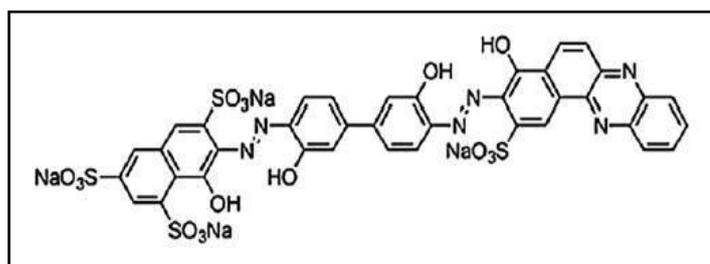


Figura 3. Estrutura Molecular do corante Indosol SFGL Direct Blue. Fonte: Archroma/Clariant®.

Teste de PH

Para a verificação da influência do pH, variou-se a faixa de 1,0 a 12,0 e para os ajustes foram utilizados HCl 0,01 M e NaOH 0,1 M. Alíquotas de 100 ml dos corantes foram então preparadas a 50 mg/l e ajustadas para o pH em questão, sendo colocadas, posteriormente, em contato com a massa do adsorvente, em uma agitação de 150 rpm por 120 min.

Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial tem como objetivo analisar as variáveis independentes (massa do adsorvente, concentração do corante e tempo) bem como suas influências sobre a variável resposta (quantidade adsorvida), portanto foram realizados ensaios a fim de determinar as melhores condições de trabalho e avaliações futuras do processo.

Foi aplicado um planejamento fatorial 2^3 , consistindo em oito (08) corridas com duas réplicas, totalizando 16 ensaios. As variáveis utilizadas neste planejamento experimental flutuaram por níveis mais altos e mais baixos para cada corrida. As variáveis de entrada para a matriz do planejamento experimental (Tabela I) foram:

Tabela 1. Níveis do planejamento fatorial 2^3 utilizando o corante *Direct Red 80* e *Direct Blue*.

Variáveis independentes	Nível (-1)	Nível (+1)
Massa do adsorvente (g)	0,01	0,2
Concentração do corante (mg.L ⁻¹)	5	100
Tempo (h)	2	6

Através deste planejamento, se puderam fazer combinações entre níveis a fim de encontrar os valores com melhor influência da superfície resposta do corante sob o grafeno.

Avaliação da capacidade máxima adsorvida

Sabendo-se os valores finais das concentrações de corante nas soluções após a realização do procedimento de teste de massa anteriormente descrito, pôde-se calcular a quantidade adsorvida através da Equação:

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{M} \times V \text{ (A)}$$

Onde:

q = capacidade máxima de adsorção, C_i = concentração inicial do corante (mg/l), C_f = concentração final do corante (mg/l), M = massa do adsorvente (g),
 V = volume do adsorvato (l).

Em seguida, a equação B pôde ser utilizada para se verificar a eficiência da remoção em porcentagem:

$$e = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 1000 \text{ (B)}$$

Onde:

e = eficiência do processo (%), C_i = concentração inicial do corante (mg/l),
 C_f = concentração final do corante (mg/l).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Morfologia e Estrutura do Grafeno xGnP®

A morfologia do material está ilustrada na figura 4. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) indica que as nanofolhas de grafeno são, na maior parte, folhas empilhadas. As dimensões superficiais (diâmetro médio) das amostras analisadas (~ 20) tem em média 1 a 2 μm . Ou seja, foram encontrados constantemente nanofolhas de grafeno empilhadas e mais espessas, indicando que os valores estão bem abaixo de 25 μm , conforme especificado nos dados informativos do fabricante.

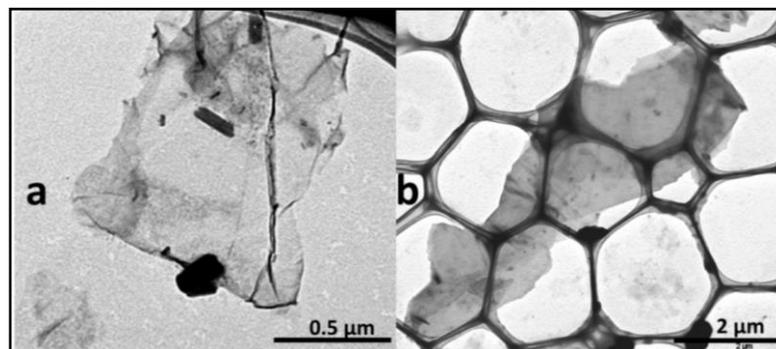


Figura 4. Imagens da MET: a) folhas de grafeno dobrado (b) nanofolhas de grafite mais espessas e empilhadas.

A análise da Microscopia de Força Atômica (AFM) mostra a espessura média das nanofolhas de grafeno. A maioria das amostras analisadas possuía espessura média superior a 10 nm, como mostrado na Figura 5b. Entretanto, as poucas amostras de folhas esfoliadas que poderiam ser encontradas tiveram uma espessura média inferior a 5 nm, conforme Figura 5a. Também foi possível visualizar que as amostras não exibiram área de superfície maior do que $5\mu\text{m}^2$, confirmando a informação obtida pela MET.

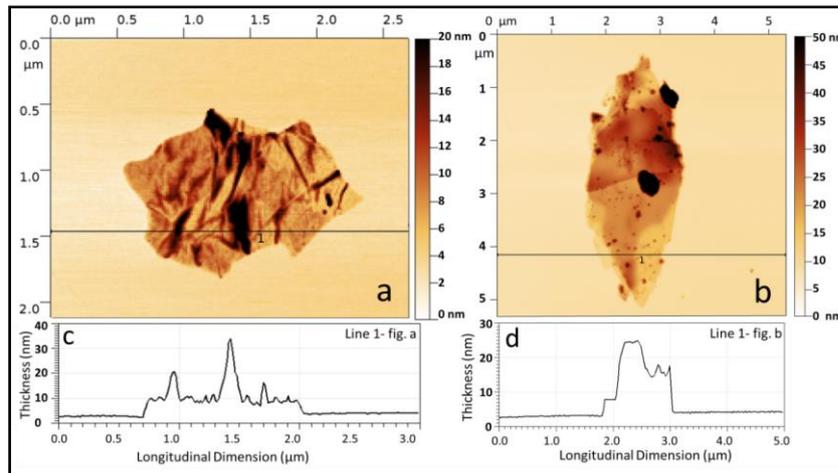


Figura 5. A análise AFM, mostrando à esquerda uma (a) topográfica (b) imagem de perfil e de uma nanofolha de grafeno isolada. À direita mostra-se uma amostra mais espessa (b) e a (d) o perfil de espessura ao longo da linha 1.

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

O pH é uma das variáveis de maior importância nos processos de adsorção pois, este fator, afeta as cargas superficiais do adsorvente. O pH_{pcz} indica o valor do pH no qual o número de cargas positivas na solução é igual ao número de cargas negativas, ou seja, possui um potencial de carga zero. O gráfico 1 mostra os valores para o adsorvente em estudo. Foram verificados valores de pH constantes: quando o sistema alcança o equilíbrio e o adsorvente comporta-se como um tampão, onde pôde-se observar este em um pH final variado entre 3,6 a 3,9. Para a determinação do ponto de carga zero foi realizada a média aritmética dos valores, cujo resultado obtido foi de 3,78, sendo este o pH_{pcz} do grafeno analisado.

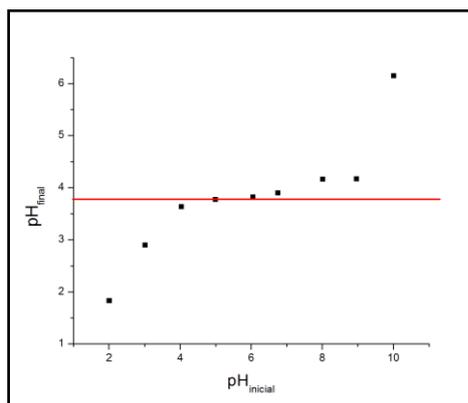


Gráfico 1. Ponto de carga zero (pHpcz) de grafeno xGnP®.

Através do gráfico acima, pôde-se observar que o pH é menor que o pHpcz (linha vermelha), deixando, portanto, a superfície do grafeno carregada positivamente, fato que favorece a adsorção de corantes aniônicos, como é o caso dos corantes Direct Red 80 e o indosol SFGL azul direto.

Estudo do efeito do pH na adsorção dos corantes no grafeno

Para a avaliação inicial, foi verificado que o comprimento de onda máximo de absorção foi de 515 nm e de 593 nm, para o Vermelho Direto 80 e Azul Indosol, respectivamente, determinado por varredura espectral do corante na região do visível. Em seguida, foram realizados testes iniciais de pH, utilizando-se uma massa 0.01 g de grafeno.

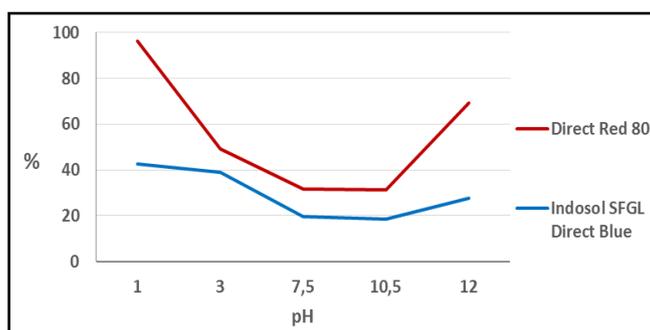


Gráfico 2. Efeito do pH sobre a eficiência de remoção X (%) para os corantes Direct Red 80 e Indosol SFGL direct blue por adsorção em nanoplatelets grafite XGnP®.

A eficiência na remoção do corante Vermelho direto 80 e Indosol SFGL azul direto pelas nanofolhas de grafeno XGnP® foi avaliada em termos de pH

na solução, que teve um efeito significativo na eficiência de remoção dos corantes; os resultados indicam claramente a redução na eficiência de remoção para um valor mínimo, aumentando o pH (~ 8 a 10) para ambos os corantes, a partir do qual a remoção de corante começou a aumentar novamente (ver gráfico 2). Entretanto, para pH menores, houve o aumento significativo da eficiência de remoção para ambos os corantes, especialmente para o vermelho direto, que atingiu eficiência superior a 90% a pH 1,0. Acredita-se que este comportamento está associado ao caráter aniônico do corante, que interage de forma acentuada com os grupos de carga negativa da superfície do grafeno, por meio de forças de van der Waals.

O pH de 3,5 foi fixado para avaliar a influência da concentração de corante inicial e os estudos de equilíbrio adsorptivo posteriores, que também, representa um valor semelhante ao observado em bens têxteis efluentes industriais.

Planejamento Fatorial

A Tabela II apresenta os resultados da quantidade adsorvida por meio da matriz de planejamento obtidos após realização dos ensaios experimentais. A partir dos resultados obtidos foi possível realizar uma análise de variância (ANOVA) utilizando-se o software *Statistica* © 13.0, sendo um dos métodos utilizados para determinação dos coeficientes para o modelo estatístico do planejamento fatorial bem como verificação dos efeitos significativos das variáveis e as interações entre elas na resposta de interesse.

Observa-se que tanto a concentração do corante (C) como também o tempo (t) tiveram um efeito positivo, de modo que ao alterar essas variáveis promove-se um aumento na quantidade adsorptiva do corante sobre o grafeno. O tempo está relacionando com a termodinâmica do processo. Ou seja, quanto maior o tempo de contato entre as fases, mais próxima do equilíbrio o sistema se encontra. O efeito da massa do adsorvente teve uma influência negativa. Neste caso a diminuição desse fator proporciona um aumento na eficiência do processo e na quantidade adsorptiva.

Tabela 2. Matriz de planejamento fatorial 2³ para o corante *Direct Red 80* em Grafeno.

Ensaio	m(g)	C (mg/l)	t (h)	q ₁ (mg/g)	q ₂ (mg/g)	q _{médio} (mg/g)
1	0,01 (-)	5 (-)	2 (-)	9,3	9,2	9,25
2	0,01 (-)	5	6 (+)	17,2	17,8	17,50
3	0,01 (-)	100 (+)	2 (-)	23,7	18	20,85
4	0,01 (-)	100 (+)	6 (+)	22,7	23,4	23,05
5	0,20 (+)	5 (-)	2 (-)	1,8	1,8	1,80
6	0,20 (+)	5 (-)	6 (+)	1,8	1,8	1,80
7	0,20 (+)	100 (+)	2 (-)	12,55	12,93	12,74
8	0,20 (+)	100 (+)	6 (+)	16,16	14,13	15,14

A Tabela 3 apresenta os resultados da quantidade adsorvida por meio da matriz de planejamento obtida após realização dos ensaios experimentais do corante Azul Direto.

Tabela 3. Matriz de planejamento fatorial 2³ para o corante *Indosol SFGL Direct Blue* em Grafeno.

Ensaio	m(g)	C (mg/l)	t (h)	q ₁ (mg/g)	q ₂ (mg/g)	q _{médio} (mg/g)
1	0,01 (-)	5 (-)	2 (-)	14,0	18,8	16,4
2	0,01 (-)	5	6 (+)	26	29,3	27,65
3	0,01 (-)	100 (+)	2 (-)	67,3	86,3	76,8
4	0,01 (-)	100 (+)	6 (+)	104,3	91	97,65
5	0,20 (+)	5 (-)	2 (-)	2,17	2,17	2,17
6	0,20 (+)	5 (-)	6 (+)	2,5	2,5	2,5
7	0,20 (+)	100 (+)	2 (-)	18,35	18,58	18,46
8	0,20 (+)	100 (+)	6 (+)	17,87	20,1	18,98

Os valores de capacidade de adsorção (q) das nanofolhas de grafeno para os corantes são exibidas de acordo com a sua concentração inicial em solução. Os melhores valores da quantidade adsorvida foram obtidos quando os ensaios foram realizados com a concentração do corante vermelho de 100 mg.L⁻¹ e a massa de adsorvente de 0,01g, com quantidade máxima de adsorção no valor de 23,05 mg.g⁻¹.

Para o corante Indosol SFGL direto azul, o equilíbrio de adsorção demonstra que o valor do q aumenta à medida que a concentração do corante (adsorvido) em solução também aumenta. Observou-se que a quantidade adsorvida foi maior na concentração de 100 mgL⁻¹, com capacidade adsortiva em 97,65 mg/g.

CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo indicam que o processo de adsorção com o grafeno xGnP® é uma excelente alternativa para a remoção de corantes vermelhos diretos 80 e Indosol SFGL azul direto devido às suas propriedades regenerativas e reutilização. A massa otimizada e o pH em que ocorreu a capacidade máxima de adsorção foram, 0,01 g e pH 3,5, respectivamente. Foi verificado que os fatores de maior influência no processo são a massa do adsorvente e a concentração do corante.

Espera-se, futuramente aperfeiçoar as propriedades de grafeno obtido comercialmente, avaliar sua reutilização por meio do processo de dessorção e recuperação do corante para possível inserção no processo, além da obtenção de bons resultados com a adsorção de metais pesados presentes em meios hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CRINI G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour Technol.* 2006;97(9):1061-85.
2. Forgacs, E., T. Cserhádi, and G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 2004. 30(7): p. 953-971.
3. RAMESHA, G. K. et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 361, n. 1, p. 270–277, 2011.

4. GEIM AK, NOVOSELOV KS. The rise of graphene. Nat Mater. 2007;6(3):183-91.
5. Novoselov, K.S., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 2004.306(5696): p. 666-669.

REMOVAL INDUSTRIAL TEXTILES DYES BY ADSORPTION IN NANOSHEETS OF GRAPHENE

ABSTRACT

With the advent of nanotechnology, the graphene was classified as one of the main new types of nanoparticles and stands out due to its peculiar properties. In the present study we evaluated the process of adsorption of the dyes Direct Red 80 And Blue Indosol SFGL Direct Blue in GRAPHENE xGnP®. The GRAPHENE was characterized by electron microscopy of electronic transmission microscopy, atomic force and the load point, in order to better understand its morphology, structure and properties discharge. The intention of the trials of adsorption aimed to optimize the variables which most influence the process adsortivo, such as mass of adsorbent, concentration of dye and contact time, getting as optimized values 0.01 g, 100mg L⁻¹ and 6h.

Key-words: Graphene; adsorption; textile dyes