REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS INDUSTRIAIS POR ADSORÇÃO EM NANOFOLHAS DE GRAFENO

B. S. Damasceno[1], E. H. C. de Oliveira[2], L. K. de Assis[3], M. N. Carvalho[4], M. G. Ghislandi[5]

Lote 21, Quadra 21, Setor 03, SN, Enseada dos Corais CEP: 54500-990 Cabo de Santo Agostinho – PE **Email:** barbara-damasceno@uol.com.br

[1,3,4]Universidade Federal Rural de Pernambuco - UACSA

[2,5]Universidade Federal de Pernambuco

RESUMO

Indústrias têxteis em todo o mundo são potenciais contaminantes dos corpos hídricos, sendo a causa principal os corantes utilizados durante o processo de tingimento. O tratamento dessas águas residuais tem sido um grande desafio. Uma alternativa tecnológica é a técnica de adsorção para o estudo de novos materiais, tal como grafeno. Apesar dos estudos com grafeno estarem em fase inicial, os resultados mostram um adsorvente promissor devido a sua elevada área superficial. No presente estudo avaliou-se o processo de adsorção do corante Direct Red 80 em grafeno xGnP®. O grafeno foi caracterizado através de microscopia de transmissão eletrônica, microscopia de força atômica e o ponto de carga zero. Os objetivos dos ensaios de adsorção visaram otimizar as variáveis que mais influenciam no processo adsortivo tais como massa do adsorvente, concentração do corante e tempo de contato, obtendo como valores 0,01g, 100mg.L^{-1} e 6h., constatando a eficiência do adsorvente.

Palavras-chave: grafeno, indústria têxtil, processo de adsorção, corantes.

1. INTRODUÇÃO

Com o advento da nanotecnologia, tornou-se possível o desenvolvimento de novos materiais, a partir dos já conhecidos, porém com propriedades distintas [1].

Dentre todos os novos materiais oriundos da nanotecnologia, encontra-se o grafeno, alótropo do carbono, altamente estratégico e com inúmeras possibilidades reais de aplicações devido sua área superficial bidimensional [2].

Em todo o mundo as indústrias têxteis são potenciais contaminantes dos corpos hídricos, devido aos corantes utilizados durante o processo de tingimento, por serem compostos de estruturas químicas complexas, dificultando a identificação dos contaminantes e sua remoção adequada [3]. Por isso, muitas empresas procuram investir em tecnologias para o tratamento desta água residual. Sabe-se que o processo de adsorção é uma técnica bastante utilizada para o tratamento de efluentes contendo corantes e tem se destacado por ter grande aplicação industrial e por associar baixo custo com elevadas taxas de remoção [4].

Portanto, o grafeno destaca-se pelo fato de apresentar-se na forma de paredes simples ou de múltiplas camadas, além de ser um material fino [5]. O grafeno, o óxido de grafeno, o óxido de grafeno reduzido, tem sido aplicado em processos de adsorção com corantes tóxicos, devido principalmente às suas elevadas áreas de superfícies e geometria plana [6].

Os corantes são mais conhecidos, quando classificados de acordo com a forma de fixação, os corantes reativos, diretos, ácidos, sulforosos, azoicos, catiônicos e etc. Os corantes diretos são muito utilizados em fibras celulósicas, como o algodão e são compostos relativamente econômicos. São solúveis em água, aniônicos e sua ligação com a fibra se dá através de ligações de Van der Waals [7].

O objetivo do presente projeto é avaliar a eficiência das nanoestruturas de grafeno *xGnP®,* na remoção do corante sintético, *Direct Red 80*, utilizado na indústria têxtil pernambucana por processo de adsorção. Propondo uma alternativa tecnológica, a fim de implementar métodos e técnicas capazes de garantir controle ou eliminação de contaminantes presentes em efluentes líquidos em condições de serem absorvidos pelos cursos naturais ou reutilizados por processos industriais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Adsorvente

O grafeno adquirido comercialmente consiste em nanofolhas de grafite esfoliado (xGnP®) representadas por pequenas placas empilhadas de grafeno, ou por várias folhas de grafeno, na ordem 1 a 15 nanômetros (figura 01). É adquirido na forma de pó a granel e coloração preta.

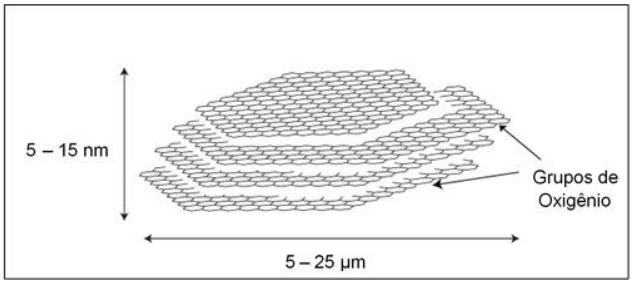

Fig. 1. Representação das Nanoplaquetas de Grafeno xGnP®. Adaptado: XG Sciences, 2015.

2.2 Adsorvato

O adsorvato selecionado foi o corante direto obtido comercialmente pela empresa Sigma – Aldrich®, com fórmula molecular $C_{45}H_{26}N_{10}Na_6O_{21}S_6$ e uma massa molecular de 1373,07 g/mol, apresentando 4 grupos cromóforos do tipo azo (-N=N-), como visto na Figura 2.

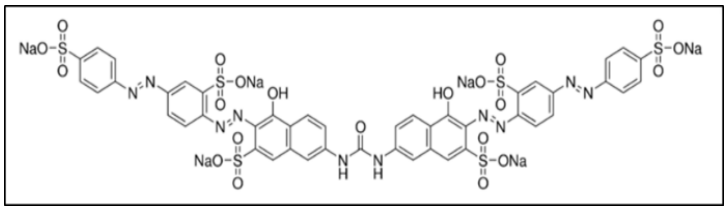

Fig. 2. Estrutura molecular do corante Direct Red 80. Fonte: Sigma - Aldrich®.

2.3 Caracterização do adsorvente

Determina-se o ponto zero de carga zero (pHpcz) do adsorvente, onde as cargas na superfície serão nulas. Coloca-se em contato 0,05 g do adsorvente com

solução de cloreto de sódio 0,05 mol.L^{-1}, em diferentes condições iniciais de pH. Após o ajuste do pH inicial, as amostras foram deixadas sob agitação de 150rpm a 25°C durante 24 horas para atingir o equilíbrio, em seguida, foram filtradas por um filtro de hidrofílico de 0,22µm de poros e posteriormente foram medidos os valores do pH final. A determinação do pHpcz se fez através da construção do gráfico pH final *versus* o pH inicial.

2.4 Realização da influência do 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 mL/g e ajustadas para o pH em questão, sendo colocadas em contato com a massa do adsorvente, em agitação por 120 min.

2.5 Planejamento fatorial - 2^3

O planejamento fatorial analisa as variáveis independentes (massa do adsorvente, concentração do corante e tempo) e suas influências sobre a variável resposta (quantidade adsorvida). Então, realizou-se ensaios a fim de determinar as melhores condições de trabalho. Foi aplicado um planejamento fatorial 2^3 em duplicata, totalizando em 16 ensaios. As variáveis utilizadas neste planejamento experimental, flutuaram por níveis mais altos e mais baixos para cada corrida e pode-se fazer combinações entre níveis a fim de encontrar os valores ótimos da superfície resposta do corante sob o grafeno. As variáveis de entrada para a matriz do planejamento experimental, ver Tabela I, foram:

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

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

2.6 Ensaios de adsorção:

2.6.1 Cinética de Adsorção

Realizou-se ensaio em batelada, com adição de 0,01g do adsorvente a 100mL da solução aquosa do corante com concentração de 100 $mg.L^{-1}$ e pH igual a 3. A massa do adsorvente e a concentração do corante foram escolhidas com base nos resultados obtidos pelo planejamento. As misturas foram mantidas sob agitação no tempo de 2, 5, 30, 120, 360 e 1440min. Foram filtradas e as concentrações do corante foram determinadas na região UV-VIS no comprimento de onda de 506nm.

2.6.2 Equilíbrio de Adsorção

Submeteu-se 100mL da solução do corante, com diferentes concentrações iniciais de 5, 30, 40 e 80$mg.L^{-1}$, ao contato de 0,01g do adsorvente. A agitação de 150 rpm foi mantida a 25°C e por um período de 6h. O pH das soluções foi ajustado para 3,5. Após o equilíbrio as soluções foram filtradas e as concentrações do corante foram determinadas por espectrofotometria molecular na região UV – visível.

2.7 Avaliação da capacidade máxima adsorvida

A variável resposta ou variável dependente corresponde à quantidade adsorvida ($mg.g^{-1}$) do corante no adsorvente, representada pela Eq. (A):

$$q = \frac{(Ci - Cf)}{M} \times V \qquad \text{(A)}$$

Onde q é a capacidade máxima de adsorção, Ci é a concentração inicial e Cf é a concentração final do corante em mg/L, M é a massa do adsorvente em gramas e V é o volume da solução em litros.

A Eq. (B). foi usada para verificar a porcentagem de remoção (eficiência):

$$e = \frac{(Ci - Cf)}{Ci} x100 \qquad \text{(B)}$$

Onde e é a eficiência do processo, Ci é a concentração inicial e Cf é a concentração final do corante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do adsorvente

3.1.1 Morfologia e Estrutura do grafeno xGnP®

A morfologia do material está ilustrada na figura 03. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) indica que as nanofolhas de grafeno são, na maior parte, folhas empilhadas. As dimensões superficiais das amostras analisadas têm em média 1 a 2 µm. Ou seja, foram encontrados nanofolhas de grafeno empilhadas e mais espessas.

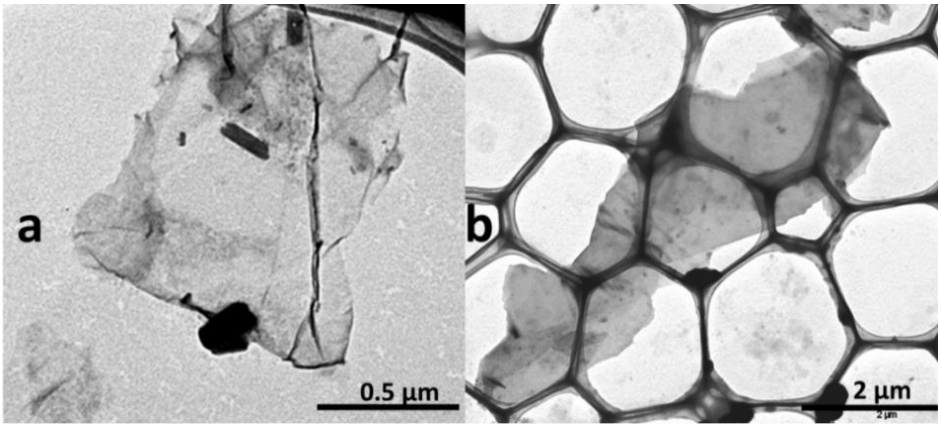

Fig 3 - Imagens da TEM mostrando algumas das folhas de grafeno dobrado (a) e nanofolhas de grafite mais espessas e empilhadas.

A análise da Microscopia de Força Atômica (AFM) mostrou a espessura média das nanofolhas de grafeno superior a 10 nm (Figura 4b). Entretanto, as poucas amostras de folhas esfoliadas encontradas tiveram uma espessura média inferior a 5 nm (Figura 4a). Também foi possível visualizar que as amostras não exibiram área de superfície maior do que 5µm^2, confirmando a informação obtida pela MET.

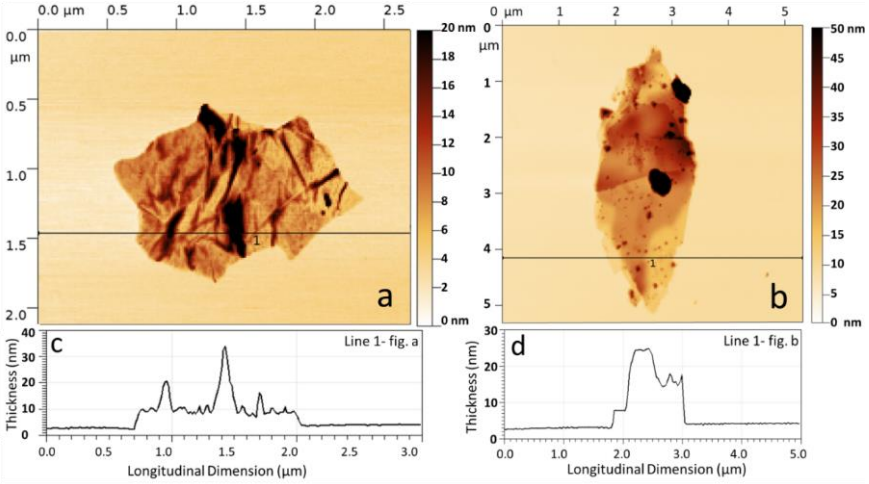

Fig 4. A análise AFM, mostrando à esquerda uma (a) topográfica (b) imagem de perfil e de uma nanofolha de grafeno isolada. À direita mostra-se uma amostra mais espessa (b) e a (d) o perfil de espessura ao longo da linha 1.

3.1.2 Potencial de carga zero (PCZ) do grafeno xGnP®

Sabe-se que o pHpcz se dá quando o sistema atinge o equilíbrio, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao de cargas negativas. Verificou-se que este valor de pH constante ocorreu em valores de pH finais entre 3,6-3,9, obtendo-se uma média aritmética de 3,78. Tal valor é estabelecido como o pH_{PZC} do grafeno analisado.

Observa-se que quando o pH for menor do que pHpcz, a superfície do grafeno ficará carregada positivamente, fato que favorece a adsorção de corantes aniônicos, como o vermelho direto 80.

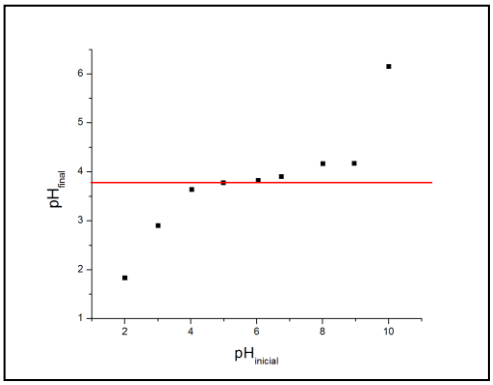

Figura 5 – Ponto de carga zero (pHpcz) de grafeno xGnP®.

3.2 Influência do pH

Para a avaliação inicial, foi verificado que o comprimento de onda máximo de absorção foi de 593nm, determinado por varredura espectral do corante na região do visível. Em seguida, realizou-se os testes inicias de pH, utilizando-se uma massa 0.05 g de grafeno.

A eficiência de remoção do corante Vermelho direto 80 pelas nanofolhas de grafeno XGnP® foi avaliada em termos de pH na solução. A variação de pH teve um efeito significativo na eficiência de remoção do corante; os resultados indicam claramente a redução na eficiência de remoção para um valor mínimo, aumentando o pH (~ 8 a 10), a partir do qual a remoção de corante começou a aumentar novamente (ver Figura 7). Entretanto, para pH menores, houve o aumento significativo da eficiência de remoção, que atingiu eficiência superior a 90% a pH 1,0. Acreditamos que este comportamento é associado o 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. Supõe-se que, em solução com pH ácido, o corante (aniônico) exibe repulsão ao meio líquido e, consequentemente, uma maior afinidade para as folhas de inertes de nanofolhas de grafite, permitindo uma melhor fixação do corante (Ramesha, Vijaya Kumará et al. 2011).

Um pH de 3,5 foi então fixado para avaliar a influência da concentração de corante inicial e os seguintes estudos de equilíbrio, como também representa um valor semelhante ao observado em bens têxteis efluentes industriais (Kositzi, Antoniadis et al., 2004).

3.3 Planejamento Fatorial

A Tabela II apresenta os resultados da quantidade adsorvida por meio da matriz de planejamento obtidos após realização dos ensaios experimentais.

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 adsortiva 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 adsortiva.

Tabela II. Matriz de planejamento fatorial 2^3 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

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.

3.4 Cinética de adsorção

Através da variação do tempo em concentrações e massas iguais de corante e grafeno, respectivamente, o maior tempo de 6 horas deu um melhor resultado,

porém, com uma variação muito baixa para o de 2 horas. Pode-se inferir que industrialmente falando, o tempo de 2 horas ainda seria o ideal pois em larga escala, a baixa variação torna-se um erro.

3.5 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção do *Direct Red* sobre as nanofolhas de grafeno XGnP® são mostrados na Figura 09. Os resultados mostram que o valor de Q aumenta à medida que a concentração do corante (adsorvido) em solução também aumenta.

Acredita-se então, que, devido a uma estrutura planar do grafeno, há uma melhor formação de empilhamento π-π com os anéis aromáticos, resultando em uma interação mais homogênea com o plano grafeno e, consequentemente, uma maior quantidade de camadas sendo empilhada sobre a sua superfície.

Propõe-se ilustrativamente uma superfície de contato do grafeno com os corantes Direto vermelho e Direto azul, conforme, Figura 06.

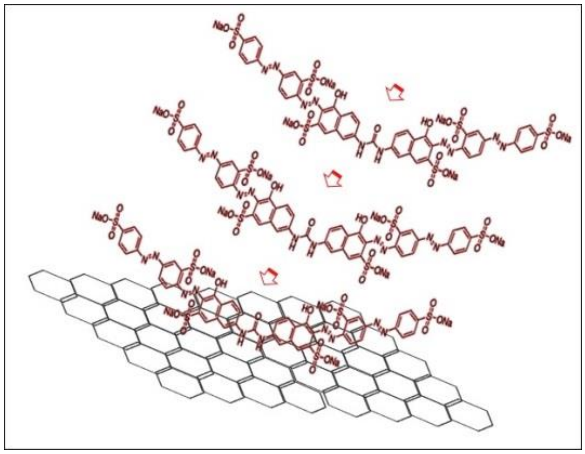

Fig 06. Ilustração da superfície de contato do corante *Direct Red 80* e do corante *Indosol SFGL direct blue* em grafeno.

4. CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo indicam que o processo de adsorção com o grafeno xGnP® é uma alternativa para a remoção de corante vermelho direto 80. A massa otimizada e o pH em que ocorreu a capacidade máxima de adsorção foram, respectivamente, 0,01 g e pH 3. Considerando os resultados obtidos, pode-se

concluir que o grafeno viabilize a solução de um problema ambiental e que o processo de adsorção se torna uma alternativa eficiente para remoção dos corantes analisados, sendo verificado que a influência maior no processo é em relação à massa do adsorvente e à concentração do corante. Então, a proposta tecnológica sugere uma alternativa de mitigar ou eliminar produtos complexos.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos: CAPES, CNPq e UFRPE-UACSA pelo apoio financeiro e concessão de bolsas.

6. REFERÊNCIAS

1. ZARBIN, Aldo J. G.. Química de (nano)materiais. Quím. Nova, São Paulo , v. 30, n. 6, p. 1469-1479, Dec. 2007 .

2.. MARTINEZ, L.M.P., TORRES, S.M., GOMES, H.T., SILVA, A. M.T. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens da família do carbono! *Quim, 128*, p 21-27, 2013

3. GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B.. Corantes têxteis. Quím. Nova, São Paulo , v. 23, n. 1, p. 71-78, Feb. 2000

4. RONG, X.; QIU, F.; QIN, J.; ZHAO, H.; YAN,J.; YANG, D. A facile hydrothermal synthesis, adsorption kinetics and isotherms to Congo Red azo-dye from aqueous solution of NiO/graphene nanosheets adsorbent, *J. Ind and Eng Chem.* V 26 p 354-363, 2014.

5. GEIM AK, NOVOSELOV KS. The rise of graphene. *Nat Mater.* 2007;6(3):183-91.

6. RAMESHA, G. K.. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *J Colloid and Interface Science,* v. 361, n. 1, p. 270–277,

7. YAGUB, T.;SEM, T.K.; AFROZE, S.; ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A rewiew., *Ad Colloid and Interface Science* – p 172-184 2014

REMOVAL INDUSTRIAL TEXTILES DYES BY ADSORPTION IN NANOSHEETS OF GRAPHENE

ABSTRACT

Worldwide textile industries are potential contaminants of water bodies, being the main cause the dye used during the dyeing process. The treatment of wastewater has been a major challenge. A technological alternative is the adsorption technique to the study of new materials such as graphene. Despite the adsorption studies of the graphene have been in an initial stage, the results show a promising adsorbent because of its high surface area. It was evaluated xGnP® graphene adsorption capacity for anionic dye such as Direct Red 80. Graphene was characterized by transmission electron microscopy, atomic force microscopy and the load point. The objectives of the adsorption tests aimed at optimizing the variables that influence the adsorptive process such as mass of adsorbent, the dye concentration and contact time. The results are 0.01g, 100mg.L -1 and 6 hours. The results indicate the adsorbent efficiency.

Keywords: graphene, textile industry, adsorption process, dyes.