



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

BÁRBARA SOUZA DAMASCENO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO DE GRAFITE
MAGNÉTICO PARA ADSORÇÃO DOS CORANTES *REACTIVE BLACK 5* (RB5) E
AZUL DE METILENO (AM)**

CABO DE SANTO AGOSTINHO

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

BÁRBARA SOUZA DAMASCENO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO DE GRAFITE
MAGNÉTICO PARA ADSORÇÃO DOS CORANTES *REACTIVE BLACK 5* (RB5) E
AZUL DE METILENO (AM)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA), da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), para obtenção do título Bacharel em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Nanomateriais

Orientadora: Prof.^a Ana Cláudia Vaz de Araújo

CABO DE SANTO AGOSTINHO

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- D155s Damasceno, Bárbara Souza
 Síntese e caracterização de um nanocompósito de grafite magnético para adsorção dos corantes reactive black 5 (RB5) e azul de metileno (AM) / Bárbara Souza Damasceno. - 2019.
 84 f. : il.
- Orientadora: ANA CLAUDIA VAZ DE ARAUJO.
 Inclui referências.
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Bacharelado em Engenharia de Materiais, Cabo de Santo Agostinho, 2020.
1. Nanopartículas magnéticas. 2. Grafite. 3. Nanocompósitos. 4. Adsorção. 5. Tratamento estatístico. I. ARAUJO, ANA CLAUDIA VAZ DE, orient. II. Título

CDD 620.11

BÁRBARA SOUZA DAMASCENO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO DE GRAFITE
MAGNÉTICO PARA ADSORÇÃO DOS CORANTES *REACTIVE BLACK 5* (RB5) E
AZUL DE METILENO (AM)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA), da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), como requisito para obtenção do título Bacharel em Engenharia de Materiais.

Data de aprovação: ____ / ____ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Profª: Ana Cláudia Vaz de Araújo – UFRPE - UACSA
(Orientadora)

Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento - UFRPE - UACSA
(Examinador)

Verônica Cristhina de Souza Diniz - UFRPE - UACSA
(Examinador)

Aureliano Xavier dos Santos - UFRPE - UACSA
(Examinador)

“Primeiro, lembrem-se de olhar para as estrelas lá no alto e não para seus pés lá embaixo; dois, nunca desistam do seu trabalho. O trabalho lhe dá sentido e propósito, e a vida é vazia sem isso. Três, se você for afortunado a ponto de encontrar amor, lembre-se de que ele está ali e nunca o jogue fora.”

Stephen Hawking

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha irmã Camila, minha alma gêmea, por todos os momentos de descontração, por toda sensatez e sabedoria que só ela tem e por todo o amor.

Aos meus pais, Andréa e Osias, por me apoiarem, acreditarem em minha capacidade de alcançar todos os meus objetivos, e principalmente por me ensinarem que amizade, comprometimento, respeito, empatia, caráter, bondade, alegria e amor, nunca são demais.

Aos meus sobrinhos, Arthur, Miguel, Felipe e Leleco, por todo o amor e compreensão em deixar titia estudar em vários domingos ensolarados.

À minha família, em especial meus primos, Dudinha e Mateus, por serem como irmãos, por apoiarem meus sonhos, acreditarem na minha capacidade e por me amarem sempre.

Às minhas queridas e amadas amigas Bia, Rê, May, Nanda, Sibs e Bárbara, pela amizade, carinho, amor, incentivo, por muitas vezes aguentarem minhas angústias e preocupações e principalmente por terem sido casa em momentos tão difíceis.

A Anderson meu parceiro de pesquisa à distância, pela amizade e hospitalidade, pelo apoio, motivação e pelos inúmeros momentos de discussão sobre este trabalho.

As colegas do grupo de pesquisa ACVA, Rízia, Maryanne, Ellen e Valéria pelo companheirismo e pelos momentos de apoio e descontração, em especial a Rízia, por tornar as atividades mais leves e pelas inúmeras discussões sobre a pesquisa. A Mary, pela amizade, por toda pizza dividida e pelo auxílio na realização deste trabalho.

Ao Grupo de Nanotecnologia aplicada e ambiental da UACSA (NanoA).

Ao professor Marcos Ghislandi por me proporcionar a primeira oportunidade em ingressar na pesquisa científica e por toda orientação durante a graduação.

À professora Verônica pelas sábias palavras em momentos difíceis.

Ao professor Aureliano pela disponibilidade e direcionamento no decorrer dos experimentos deste trabalho.

À professora e orientadora Ana Cláudia (AC), pela orientação cuidadosa e sem limites. Muito obrigada pelas boas horas de conversa, pelos inúmeros copos de café e por me ajudar nos meus mais variados questionamentos. Obrigada pela amizade, dedicação, respeito e profissionalismo.

Aos amigos, pelos momentos felizes compartilhados.

À UFRPE, à FACEPE, ao CNPq, ao DQF e DF - UFPE.

A todos, que de alguma forma, colaboraram para a minha formação e para a realização deste trabalho.

RESUMO

Um nanocompósito de grafite magnético (NGM) a base de nanopartículas magnéticas (NPs) e nanofolhas de grafite foi sintetizado por uma nova rota de síntese hidrotermal. O NGM e seus precursores foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (IV). Esses nanomateriais foram avaliados quanto a eficiência de adsorção (%Ads) dos corantes têxteis *reactive black 5* (RB5) e azul de metileno (AM) em solução aquosa. A influência dos parâmetros adsortivos nas respostas de eficiência de adsorção de efluentes foi avaliada a partir de um planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais e da análise das superfícies de resposta de um delineamento composto central rotacional. Os parâmetros de adsorção avaliados foram: massa de adsorvente, concentração de adsorvato e velocidade de agitação do meio. Foi observado que os parâmetros velocidade de agitação (rpm) e concentração de adsorvato (mg L^{-1}) são os fatores que mais influenciam no processo e devem ser parametrizados de forma combinada. O resultado estatístico do NGM apresentou %Ads $\sim 98\%$ na remoção do RB5, velocidade de adsorção alta, visto que alcançou o equilíbrio de adsorção em 10 minutos de contato com o adsorvato e apresentou ajuste de 99% para a cinética de pseudo primeira ordem e segunda ordem, além de apresentar capacidade adsortiva máxima de $\sim 93 \text{ mg g}^{-1}$ para o ajuste do modelo de Langmuir, predominante nesse sistema. A %Ads do AM frente às NPs e ao grafite foi de $\sim 59\%$ e $\sim 100\%$, respectivamente. O estudo mostra que o NGM pode ser magneticamente separado do meio sem introduzir subproduto durante a adsorção e apresentar propriedades adsortivas favoráveis, evidenciando sua aplicabilidade de uso como remediador ambiental. A aplicação desse método de síntese passa a ser de interesse tecnológico quando além de inédito e de baixo custo, as propriedades adsortivas do NGM se mostram atraentes para descolorir efetivamente a água residual.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas. Materiais carbonáceos. Grafeno. Grafite. Nanocompósitos. Corantes têxteis. Adsorção. Tratamento estatístico.

ABSTRACT

Magnetic graphite nanocomposite (NGM) based on magnetic nanoparticles (NPs) and graphite nanoplatelets has been synthesized by a novel hydrothermal synthesis route. NGM and its precursors were characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). The nanomaterial discoloration efficiency (%Ads) using reactive black 5 (RB5) and methylene blue (AM) textile dyes in aqueous solution as target pollutant were evaluated. The influence of adsorptive parameters on effluent discoloration efficiency responses was evaluated from a 2^3 factorial design and the response surface analysis of central rotational composite design. Adsorption parameters evaluated include: adsorbent mass, adsorbate concentration and agitation speed. It was observed that the parameters agitation speed (rpm) and concentration of adsorbate (mg L^{-1}) are the factors more significant than any other combination and it is highly indicated that they should be parameterized in combination. NGM statistical results showed %Ads $\sim 98\%$ in the RB5 removal, extremely high adsorption velocity, since it reached the adsorption equilibrium within 10 minutes of contact with the adsorbate and it presented 99% adjustment for pseudo first and second order kinetics, besides it presented a maximum adsorptive capacity of $\sim 93 \text{ mg g}^{-1}$ for the adjustment of Langmuir model, predominant in this system. The %Ads of AM onto NPs and graphite was $\sim 59\%$ and 100% , respectively. The study shows that NGM can be magnetically separated from the aqueous solution without introduce any byproduct during adsorption and presented favorable adsorptive properties, which makes evident its applicability of use as environmental remediator. The application of this synthetic rout becomes of technological interest when, besides being unprecedented and low cost, NGM adsorptive properties are attractive to effectively discolor wastewater.

Keywords: Magnetic nanoparticles. Carbonaceous materials. Graphene. Graphite. Nanocomposites. Textile dyes. Adsorption. Statistical treatment.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: (a) DRX para as nanopartículas de magnetita puras, (b) Imagem da célula unitária correspondente às nanopartículas sintetizadas, (c) DRX para o grafite puro e (d) DRX para o NGM.....	49
Gráfico 2: Espectro de absorção na região do infravermelho para as (a) NPs, (b) Grafite e (c) NGM.....	50
Gráfico 3: Análises de magnetometria para as NPs em temperatura ambiente.....	52
Gráfico 4: Gráfico do pH _{pzc} para as NPs, GR e NGM.....	53
Gráfico 5: Espectros de absorbância na região do visível referente às soluções em diversas concentrações e efeito do pH na degradação do corante RB5 (a) e (b) e do corante AM (c) e (d), respectivamente.	55
Gráfico 6: Efeito do pH na adsorção dos corantes RB5 e AM com 0,01 g de NPs, GR e NGM em temperatura ambiente e 120 min de contato.	56
Gráfico 7: Gráficos de Pareto para os sistemas (a) RB5-NPs, (b) RB5-GR e (c) RB5-NGM nas condições estudadas.....	62
Gráfico 8: Gráficos de Pareto para os sistemas (a) AM-NPs e (b) AM-GR nas condições estudadas.....	66
Gráfico 9: Superfície de resposta mostrando efeito de interação da velocidade de agitação (rpm) e da massa de adsorvente (mg) para adsorção de 70 mg L ⁻¹ do corante RB5 frente a eficiência de adsorção.	69
Gráfico 10: Superfície de resposta mostrando efeito de interação da velocidade de agitação (rpm) e da massa de adsorvente (mg) para adsorção de 30 mg L ⁻¹ do corante AM frente a eficiência de adsorção.....	72
Gráfico 11: Adequações dos sistemas (a) RB5-NPs, (b) RB5-GR e (c) RB5-NGM aos modelos de PPO e PSO.....	73
Gráfico 12: Isotermas de equilíbrio de adsorção da solução de RB5 a diferentes concentrações frente às (a) NPs, (b) ao GR e (c) ao NGM, a temperatura ambiente, tempo = 300 min e pH=4,0.	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo produtivo têxtil com etapas de descarte de resíduos identificadas.....	21
Figura 2: Fluxograma dos principais processos mais utilizados atualmente de tratamento de efluentes.....	28
Figura 3: Perfis de isotermas de adsorção que indicam o quão um processo de adsorção é favorável ou não.	37
Figura 4: Fluxograma do procedimento experimental adotado.....	40
Figura 5: Rota sintética das nanopartículas magnéticas por coprecipitação química.....	41
Figura 6: Representação esquemática da rota sintética para obtenção do NGM pelo método hidrotermal.	42
Figura 7: Resposta magnética do NGM (a) em pó seco finamente dividido e (b) no meio aquoso quando exposto a um campo magnético externo.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relevância social e econômica das indústrias têxteis no Brasil	19
Tabela 2: Propriedades do corante <i>reactive black 5</i>	25
Tabela 3: Propriedades do corante azul de metileno.	26
Tabela 4: Fatores que influenciam na adsorção e suas dependências.	34
Tabela 5: Níveis dos fatores experimentais analisados codificados e reais utilizados no planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais.....	45
Tabela 6: Níveis codificados e reais das variáveis de entrada utilizadas no DCCR para o RB5 e AM.....	46
Tabela 7: Matriz de planejamento para os ensaios adsorptivos do corante RB5 frente às NPs, ao GR e ao NGM com valores codificados, respostas, desvio padrão de cada ensaio e valores reais.	58
Tabela 8: Cálculo da média e dos fatores de controle e suas interações na adsorção do RB5 nas NPs.	59
Tabela 9: Cálculo da média e dos fatores de controle e suas interações na adsorção do RB5 no GR.....	60
Tabela 10: Cálculo da média e dos fatores de controle e suas interações na adsorção do RB5 no NGM.....	61
Tabela 11: Matriz de planejamento para os ensaios adsorptivos do corante AM nas NPs e no GR com valores codificados e respostas e desvio padrão de cada ensaio com valores reais.	63
Tabela 12: Cálculo da média e dos fatores de controle e suas interações na adsorção do AM - NPs.	64
Tabela 13: Cálculo da média e dos fatores de controle e suas interações na adsorção do AM-GR.....	65
Tabela 14: Equações utilizadas para os cálculos das médias, variâncias e erros padrão.	66
Tabela 15: Matriz de planejamento DCCR do ensaio adsorptivo do corante RB5 frente às NPs, GR e NGM com valores codificados e respostas e desvio padrão de cada ensaio com valores reais.....	68
Tabela 16: Matriz de planejamento DCCR do ensaio adsorptivo do corante AM frente às NPs e GR com valores codificados e respostas e desvio padrão de cada ensaio com valores reais...	70
Tabela 17: Constantes obtidas pela modelagem das isotermas de PPO e PSO da velocidade de adsorção do RB5 nas NPs, no GR e no NGM.	73

Tabela 18: Parâmetros isotérmicos do corante RB5 nas NP, GR e NGM medidos para 300 min de equilíbrio, a TA e pH= 4,0.....	77
---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1	A INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL	19
3.2	A INDÚSTRIA TÊXTIL NO AGRESTE PERNAMBUCANO.....	20
3.3	CORANTES TÊXTEIS	22
3.3.1	CORANTE REACTIVE BLACK 5.....	24
3.3.2	AZUL DE METILENO	26
3.4	MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	27
3.4.1	ADSORÇÃO.....	28
3.4.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA	38
4	METODOLOGIA	40
4.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS.....	41
4.1.1	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO.....	41
4.1.2	NANOCOMPÓSITOS DE NPS DE MAGNETITA COM GRAFITE	41
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES E ADSORVATOS.....	42
4.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	42
4.2.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV).....	43
4.2.3	POROSIMETRIA DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	43
4.2.4	MAGNETOMETRIA DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	43
4.2.5	ANÁLISES DE PHs.....	43
4.2.6	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-vis)	43
4.2.7	PONTO DE CARGA ZERO DOS NANOMATERIAIS	43

4.2.8	ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DOS CORANTES.....	44
4.2.9	EFEITO DO PH DOS ADSORVENTES FRENTE AOS ADSORVATOS	44
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	44
4.3.1	PLANEJAMENTO FATORIAL	44
4.3.2	DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL	45
4.4	ADSORÇÃO DOS CORANTES RB5 e AM PELOS NANOMATERIAIS	46
4.4.1	CINÉTICA	46
4.4.2	EQUILÍBRIO	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS	48
5.1.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	48
5.1.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV).....	49
5.1.3	POROSIMETRIA	51
5.1.4	MAGNETOMETRIA DAS NPs.....	51
5.1.5	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PH _{PCZ})	53
5.1.6	ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DOS CORANTES	54
5.1.7	EFEITO DOS PHs DOS ADSORVENTES FRENTE AOS ADSORVATOS	55
5.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA	57
5.2.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	57
5.2.2	DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL	66
5.3	ADSORÇÃO DOS CORANTES RB5 PELOS NANOMATERIAIS	72
5.3.1	CINÉTICA	72
5.3.2	EQUILÍBRIO	74
6	CONCLUSÃO	78
7	PERSPECTIVAS	79

1 INTRODUÇÃO

A água, recurso natural renovável e limitado, vem apresentando baixa qualidade em decorrência da poluição causada pela falta de tratamento adequado dos resíduos domésticos e industriais (ANASTOPOULOS *et al.* 2018). Atualmente, um dos maiores desafios é garantir a qualidade dos recursos hídricos, uma vez que diferentes poluentes ambientais às vezes são descartados sem tratamentos prévios adequados (SAAD *et al.* 2017). Dentre os potenciais poluidores das águas têm-se os resíduos de metais pesados, corantes orgânicos, pesticidas e agrotóxicos, fármacos, dentre outros (ROBLEDO *et al.* 2017).

O setor têxtil é considerado responsável por uma grande participação na economia de países desenvolvidos e constitui uma das principais atividades econômicas de alguns países emergentes (MORAES, 2010). O Arranjo Produtivo Local (APL), no Agreste pernambucano, é caracterizado pela grande quantidade de empresas ligada ao setor produtivo têxtil, impactando positivamente na geração de emprego, renda e desenvolvimento local (BATISTA, 2018). Atualmente o APL é composto pelos municípios de Caruaru, Toritama, Santa Cruz do Capibaribe, Surubim, Cupira, Agrestina, Brejo da Madre de Deus, Riacho das Almas, Vertentes e Taquaritinga do Norte (LUCENA, 2018). Dentre eles, aproximadamente 14 mil unidades produtivas têxteis estão localizadas e centralizadas nas cidades de Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe e Toritama, evidenciando seus impactos econômicos (MICRO, 2012). No entanto, o impacto ambiental do setor é tão destacado quanto seu impacto econômico. Estima-se que para cada tonelada de fibra processada, a indústria têxtil pode consumir por volta de 25 a 250 m³ de água e produzir, como consequência das etapas de beneficiamento (tintura e lavagem dos tecidos com corantes), um enorme volume de efluentes têxteis (IGNACHEWSKI, *et al.* 2010, AMARAL, *et al.* 2012).

Os efluentes têxteis gerados nas lavanderias resultantes do processo de beneficiamento são, no geral, altamente contaminados por produtos químicos, ricos em matéria orgânica proveniente de fios e fibras que se soltam ao longo das etapas do processo produtivo e de corantes usados nos tingimentos delas (AMARAL, *et al.* 2012). Esses resíduos são responsáveis por variações na cor da água e grandes flutuações nos indicadores de demanda química (DQO) e bioquímica de oxigênio (DBO), pH, teor de sulfato e salinidade (AMARAL, 2011). As cargas orgânicas despejadas nos recursos hídricos, principalmente os corantes, causam não apenas a redução da quantidade de oxigênio dissolvida, afetando a biota local, como também, a alteração da coloração da água, reduzindo a passagem de raios solares (FREITAG, 2013). Esses

processos impactam diretamente no processo de fotossíntese de micro-organismos e provocam, por consequência, alterações biológicas nos organismos (GUARDA e CAMPOS 2014).

Os corantes, usados pela indústria têxtil, são compostos químicos constituídos por anéis aromáticos que podem absorver energia eletromagnética em comprimentos de onda na região visível, entre 450 e 750 nm. Eles possuem grupos funcionais denominados de cromóforos e auxocromos, de modo que originam e intensificam a cor por meio da alteração da energia global do sistema de elétrons. Em geral são sintéticos, de natureza tóxica e de difícil remoção dos meios aquosos e sólidos. Quando presentes no solo e na água podem provocar contaminação, que mesmo em uma rede de tratamento de esgoto e/ou água não são removidos completamente. Além disso, como são substâncias recalcitrantes, estáveis a agentes químicos e resistentes à degradação biológica, podem elevar o custo dos processos de tratamento ou dificultá-los, tendendo a persistir e se acumular no ambiente. Por essa razão, busca-se continuamente por soluções viáveis para minimizar os danos ambientais causados por este tipo de atividade fabril.

Diversos processos de tratamento de resíduos e efluentes são empregados para redução e/ou eliminação dos corantes tanto em estações de tratamento de água (ETA) como em estações de tratamento de esgoto (ETE). Esses processos podem se basear em: aeração, floculação, sedimentação, processos de troca iônica, adsorção, filtração, separação por contato, coagulação, biodegradação, processos eletroquímicos, fotodegradação e decantação. Esses tratamentos objetivam a obtenção de um produto com qualidade adequada para o consumo humano ou reinserção nos corpos hídricos. Contudo, a maioria desses métodos não é suficiente para eliminar completamente os poluentes presentes no meio, além disso, sabe-se que um único método de tratamento da água contaminada não será capaz de remover todos os poluentes e micropoluentes presentes. Dessa forma, a escolha pelo método depende do tipo de substância a ser removida, composição e concentração. Logo, o processo de tratamento utilizado deve obedecer aos padrões de natureza física, química e biológica, para não resultar em alterações indesejáveis na qualidade da água. Neste trabalho sugere-se o método de adsorção para remoção desses poluentes.

O método de adsorção pode ser aplicado na remoção de contaminantes de efluentes industriais, dependendo das características do resíduo gerado pelos processos produtivos. Esse método é utilizado em tratamentos para descolorir o meio, uma vez que os corantes podem ser adsorvidos e o efluente produzido passa a apresentar melhores características colorimétricas finais.

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre dois materiais, resultando em uma transferência de massa entre a fase fluida para a fase sólida, frequentemente esse processo ocorre na superfície do sólido. É um método de tratamento hídrico de simples operação, baixo custo operacional, sem restrição quanto ao tipo do material adsorvente. Após o processo adsorptivo, separações usando gradientes magnéticos, isto é, a aplicação de um campo magnético a sistemas líquidos contendo nanopartículas magnéticas, permite que resíduos possam ser isolados da água, sem gerar e/ou introduzir subprodutos (resíduos secundários) (NGOMSIK, *et al.* 2005). Esse processo requer o uso de materiais que possam ser reutilizados e facilmente empregados no sistema. As nanopartículas magnéticas são amplamente estudadas para serem utilizadas nessa etapa de reprocessamento de resíduos, principalmente, para a remediação e tratamento de efluentes têxteis. O processo que une separação magnética junto com adsorção por superfícies pode ser chamado de adsorção magneticamente assistida e é considerado promissor para reduzir a quantidade de resíduos de águas contaminadas (NGOMSIK, *et al.* 2005).

Vários fatores influenciam no processo de adsorção, como: a área superficial do adsorvente, afinidade do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente, tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, concentração do adsorvente e adsorvato, velocidade de homogeneização do sistema adsorvente/adsorvato e pH do meio. Materiais que apresentam elevada área superficial são considerados adsorventes potenciais e espera-se que apresentem grande capacidade de adsorção. Os materiais nanoestruturados ganham destaque para seu uso como adsorventes devido ao seu tamanho reduzido à escala nanométrica, conferindo áreas superficiais elevadas e muitas vezes bastante reativas. A busca por essas propriedades pode propiciar o desenvolvimento de novos materiais, através da manipulação do tamanho e forma de outros já existentes e da combinação entre eles, possibilitando o desenvolvimento de materiais com propriedades avançadas.

No geral, diversos tipos de materiais estão sendo empregados em processos adsorptivos, da escala nano a macro, como: óxidos metálicos, adsorventes poliméricos, materiais de carbono (carvão ativado, óxido de grafeno, grafeno reduzido, grafite, óxido de grafite, nanotubos de carbono), argilas, materiais naturais, entre outros. Dentre os nanomateriais adsorventes, destacam-se as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (magnetita, maghemita, hematita, goethita) (OLIVEIRA, *et al.* 2013), pois são fáceis de sintetizar e apresentam baixo custo relativo quando comparadas a outros materiais que envolveriam metais, como o cobalto, ou outros óxidos (NGOMSIK, *et al.* 2005).

Outro grupo de materiais nanoestruturados que também tem se destacado entre adsorventes, são os nanomateriais à base de carbono. Esses materiais possuem elevadas áreas e grande volume de microporos em suas estruturas. O grafeno, por exemplo, um alótropo de carbono conhecido como a unidade básica estrutural cujo empilhamento origina a estrutura do grafite, é um dos adsorventes com grande potencial para uso em tratamentos de águas contaminadas. O grafeno possui alta estabilidade química, diversidade estrutural, elevada área específica teórica ($2.630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (ZHU, *et al.* 2010) e viabilidade de produção em alta escala. O grafite, forma alotrópica do carbono mais abundante, é composto pelo conjunto de várias folhas de grafeno, que se sobrepõem ligadas entre si por forças de van der Waals. Esse material também é considerado um bom adsorvente devido a sua polaridade fraca, à natureza hidrofóbica e às suas áreas superficiais, que variam de 32 a $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SILVA, 2017).

Ainda que os nanomateriais relatados possuam atrativas propriedades, diversos métodos para obtenção de nanocompósitos à base de nanopartículas magnéticas de óxido ferro com materiais carbonáceos tem sido desenvolvidos. Essa junção de nanomateriais e suas propriedades pode aumentar o potencial uso desses adsorventes para adsorção e posterior remoção dos contaminantes têxteis por aplicação de uma filtração magnética. Com a alta habilidade para modificações do grafite e com as superfícies bastante reativas das nanopartículas de óxido de ferro, propõe-se neste trabalho, a produção de um compósito de magnetita (Fe_3O_4) com nanofolhas de grafite com o intuito de otimizar o processo de adsorção e facilitar a remoção de contaminantes dos efluentes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar nanocompósitos a base de nanopartículas magnéticas e nanofolhas de grafite e avaliar a capacidade adsortiva deles frente aos corantes *reactive black 5* e azul de metileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Sintetizar e caracterizar as nanopartículas de magnetita (NPs) por difratometria de raios-X (DRX), porosimetria, magnetometria e espectroscopia na região do infravermelho (IV);
- ❖ Sintetizar e caracterizar o nanocompósito magnético composto de NPs e nanomateriais carbonáceos por meio das técnicas de DRX e IV;
- ❖ Realizar um planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais para cada adsorvente e verificar a influência dos fatores no processo adsortivo, indicando o ponto ótimo experimental;
- ❖ Realizar um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^3 com 6 pontos axiais e duas repetições no ponto central para cada adsorvente e verificar o ponto ótimo para realização dos estudos adsortivos;
- ❖ Efetuar testes de adsorção dos corantes *reactive black 5* e azul de metileno frente às NPs e ao nanocompósito acompanhando por espectroscopia na região do visível;
- ❖ Construir as isotermas de adsorção para cada sistema e estudar seus perfis físico-químicos;
- ❖ Classificar o sistema com melhor eficiência adsortiva estudando as características comportamentais dos corantes frente aos adsorventes utilizados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL

O setor têxtil e de confecção são segmentos de grande tradição entre os setores industriais, tendo destaque na economia de diversos países. No Brasil, o processo de industrialização têxtil é bastante significativo para a economia e desenvolvimento social. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), o Brasil é responsável pela quarta maior cadeia produtiva do mundo, considerada a maior do ocidente. O setor é composto por mais de 33 mil empresas em todo o território nacional e emprega mais de 1,5 milhão de pessoas, de forma direta e/ou indireta. Em 2016 o setor foi responsável por cerca de 6% do faturamento da indústria de transformação brasileira, produzindo 1,8 milhão de toneladas de produtos têxteis e 6 bilhões de peças de vestuário, faturando cerca de 39,3 bilhões de dólares (ABIT, 2017).

A indústria têxtil e de confecção brasileira tem destaque mundial ocupando a quinta posição como maior indústria têxtil do mundo e a quarta maior em confecção. Segundo dados do Instituto de Estudos e Marketing Industrial (IEMI), a indústria têxtil e de confecção possui enorme relevância social e econômica para o Brasil, Tabela 1 (IEMI, 2016).

Tabela 1: Relevância social e econômica das indústrias têxteis no Brasil

Faturamento por ano	Salários pagos	Investimentos (modernização)	Investimento (maquinário)	Impostos pagos
R\$ 129 bilhões	R\$ 19,5 bilhões	R\$ 2,9 bilhões	R\$ 1,6 bilhão	R\$ 15 bilhões

Os principais polos têxteis e de confecções do Brasil são (ABIT, 2017):

- ❖ **Rio Grande do Sul:** Serra Gaúcha;
- ❖ **Santa Catarina:** Vale do Itajaí;
- ❖ **São Paulo:** Americana e região, Serra Negra, Águas de Lindóia;
- ❖ **Minas Gerais:** Belo Horizonte, Divinópolis, Araújo, Cataguases e Juiz de Fora;
- ❖ **Pernambuco:** Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe.

Após a implantação do APL no Agreste Pernambucano, além da sua importância socioeconômica, a região também ganha destaque por englobar múltiplos segmentos internos e externos a indústria têxtil, como: tinturaria, estamparia, texturização, bordado e lavagem do *jeans* (DE ARAUJO, 2017). A geração de resíduos na região foi intensificada, com os maiores volumes de descartes de efluentes sem tratamentos adequados, tornando-se alvo de estudo no tratamento de resíduos e remediação ambiental (DE ARAUJO, 2017).

3.2 A INDÚSTRIA TÊXTIL NO AGRESTE PERNAMBUCANO

Os municípios de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe estão localizados no Agreste Pernambucano e fazem parte do APL. Esses municípios concentram em torno de 60% dos estabelecimentos industriais têxteis no Estado e demonstram significativa importância para a economia da região.

Ao ano, apenas o município de Toritama, “capital do *jeans*”, concentra a produção de cerca de 2 milhões de peças e um montante de 6 milhões de reais (CPRH, 2005). É considerado o maior produtor têxtil das regiões Norte e Nordeste, responsável por 14% da produção nacional de *jeans*, com mais de 3 mil empresas de confecções e 80 lavanderias industriais. Com o nível de produtividade intenso e elevado, controlar impactos ambientais, atender à legislação e definir meios de monitoramento para minimizar os impactos causados não é fácil, mas deve ser prioritário. Com esse intuito, rígidas leis e resoluções federais dispõem sobre a classificação dos corpos de água, assim como estabelecem condições e padrões de lançamentos de efluentes. As empresas do setor têxtil necessitam cumprir os parâmetros mandatórios de descarte de efluentes, permitindo que esses sejam devolvidos ao ecossistema apenas depois de tratados (CNI, 2013).

Segundo a Política Nacional do Meio Ambiente, Lei nº 6.938/1981, é de grande importância assegurar condições de desenvolvimento socioeconômico no país por meio da preservação, melhoria e recuperação do meio ambiente. Essa lei define a cadeia têxtil e de confecção como potencialmente poluidora de grau médio pelas seguintes atividades: beneficiamento de fibras têxteis vegetais, de origem animal e sintética; fabricação e acabamento de fios e tecidos; tingimento, estamparia e outros acabamentos em peças do vestuário e artigos diversos de tecidos. Portanto, identificar e monitorar o atendimento à legislação vigente, acompanhar o uso de água no processo e definir metas para melhor aproveitamento ou reuso do insumo é de grande interesse para este segmento. A Figura 1 mostra um fluxograma com as principais etapas do processo produtivo da indústria têxtil, identificando as etapas de despejo de insumos contendo o grupo de corantes como principal resíduo poluidor. Essas etapas são definidas da seguinte forma:

❖ **Fiação:** processo no qual as fibras são convertidas em fios através de operações de agrupamento e torção.

❖ **Tecelagem:** processo no qual, a depender da destinação do tecido, o fio pode ser destinado para os teares, fabricação de tecido cru, para ser engomado antes da fabricação do tecido e até mesmo a ir diretamente para a trama.

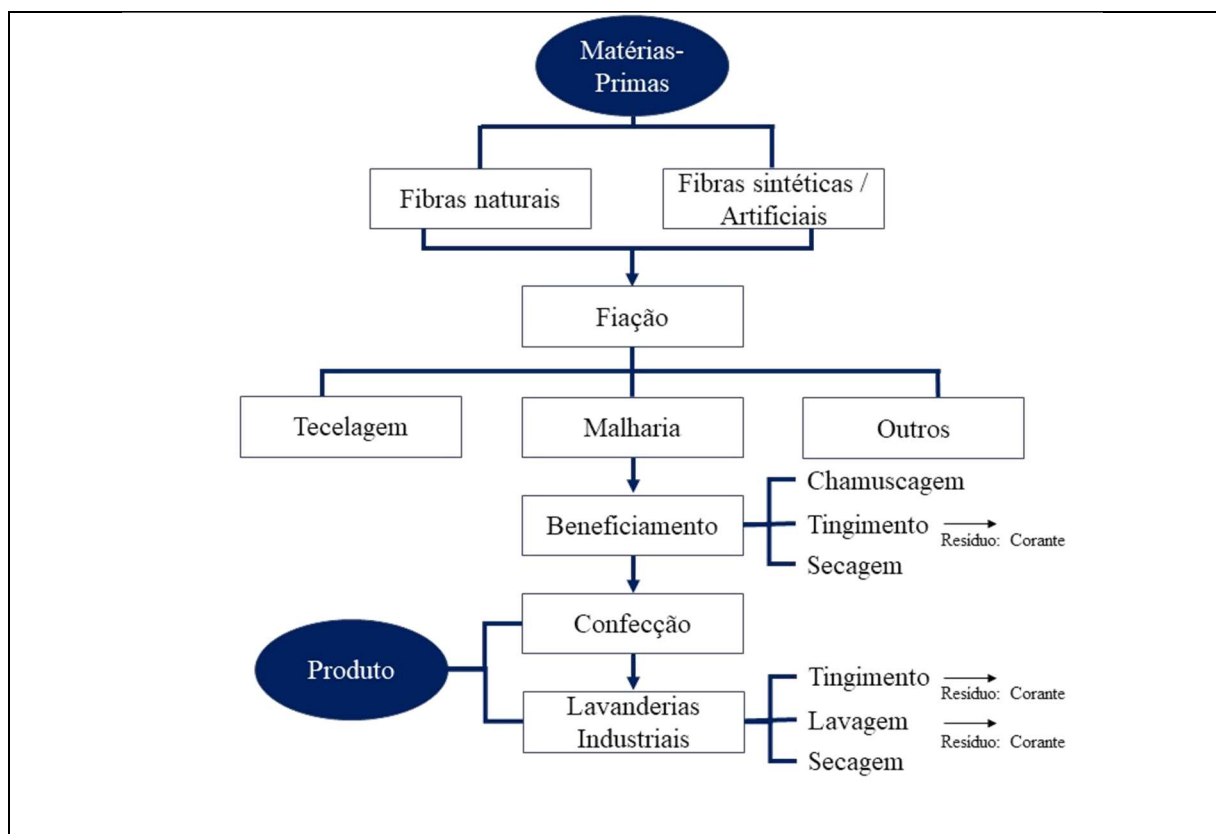
❖ **Malharia:** processo no qual se emprega qualquer tipo de fio em máquinas circulares para a produção da malha.

❖ **Beneficiamento:** processo no qual a malha ou tecido é tratada com o objetivo de adquirir cor, brilho e estabilidade. Essa etapa envolve o processo de chamuscagem (queima direta para eliminar as fibras salientes sobre o tecido) para conferir uma superfície uniforme ao material, segue para a etapa de tingimento onde os corantes são fixados nas fibras do tecido por banho e se encerra na etapa de secagem.

❖ **Confecção:** processo no qual o tecido ou fio é cortado e costurado para a obtenção do produto.

❖ **Lavanderias industriais:** após a confecção dos produtos, há casos em que esses são enviados para lavanderias que efetuam acabamentos especiais, como tingimentos, lavagens e secagem.

Figura 1: Fluxograma do processo produtivo têxtil com etapas de descarte de resíduos identificadas.



FONTE: Autoria própria

No polo têxtil de Toritama, mais de 80 lavanderias e tinturarias realizam a atividade de beneficiamento do *jeans*. O processo de beneficiamento proporciona ao material aspecto envelhecido, leve e confortável, alterando as características como a cor, toque e maciez do tecido. Porém, essa etapa é considerada a mais crítica por empregar a maior quantidade de

substâncias químicas principalmente corantes, sendo estes potenciais poluidores e geradores de efluentes com alto grau de contaminação.

3.3 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes têxteis utilizados na etapa de beneficiamento do *jeans* ou outros produtos podem ser de origem natural ou sintética. Os corantes de origem natural, apesar de serem menos agressivos ao ambiente (VANKAR, 2000), não são utilizados com frequência para aplicação têxtil. A maioria dos corantes naturais possui baixa resistência à luz e à lavagem, as técnicas de extração e uso desses ainda são bastante limitadas, além de apresentarem custo elevado (EL-NAGAR *et al.* 2005). Esses corantes estão disponíveis em plantas e animais, onde são extraídos das raízes, caules, folhas, flores, frutos, corpos secos de certos insetos e minerais (VANKAR, 2000). Podem-se destacar entre os corantes naturais mais utilizados, os extratos de açafrão, jenipapo e urucum (VANUCHI, 2019).

Para aplicação têxtil, os corantes devem apresentar estabilidade durante a lavagem e a estabilidade à luz solar (DWIVEDI *et al.* 2018). Na maioria das vezes, os corantes utilizados no setor têxtil têm origem sintética visto que suas estruturas moleculares aromáticas e complexas são altamente estáveis e resistentes à degradação (DWIVEDI *et al.* 2018). Pode-se destacar entre os corantes sintéticos mais utilizados, os corantes *reactive black 5*, rodamina B e índigo carmim (FORGACS *et al.* 2004).

Durante o tingimento da fibra têxtil, duas partes da estrutura da molécula do corante são importantes, o grupo cromóforo, transmissor da cor e um grupo auxocromo, responsável pela fixação da cor à fibra têxtil. No geral, a fixação entre o corante e as fibras têxteis ocorre basicamente por quatro tipos de interações: ligações iônicas, de van der Waals, de hidrogênio ou covalentes.

Diversos corantes são utilizados na indústria têxtil, isolados ou combinados, com o intuito de se obter cores diferentes. A classificação dos corantes adotada nesse trabalho está de acordo com a do *Colour Index* (C.I.) publicado e revisado pela *Society of Dyers and Colourists* e pela *American Association of Textile Chemists and Colourists* (BROADBENT, 2001). Os corantes são classificados de acordo com o seu modo de fixação e aplicação, podem ser: ácidos, reativos, diretos, do tipo azo, à cuba ou vat, sulfurosos, catiônicos, dispersos, pré-metalizados e branqueadores.

❖ **Corantes ácidos:** são aplicados normalmente em fibras nitrogenadas como seda, lã, couro e algumas acrílicas modificadas. São solúveis em água, pertencem ao grupo de corantes

aniônicos e são portadores de dois a três grupos sulfônicos na sua estrutura molecular. Possuem estabilidade a condições severas de uso, mesmo com alterações de pH e temperatura.

❖ **Corantes reativos:** considerada a principal classe de corantes aplicados para tingir celulose. São altamente solúveis em água, do grupo de corantes aniônicos, apresentam baixa fixação às fibras e por isso perdem para o efluente a maior parte da sua concentração inicial.

❖ **Corantes diretos:** são utilizados para tingir as fibras de algodão por interação de forças intermoleculares. Aplicados através de banhos neutros a baixa alcalinidade. São solúveis em água, do grupo de corantes aniônicos e possuem resistência à lavagem limitada sendo necessário o uso de fixadores químicos.

❖ **Corantes do tipo azo:** são corantes orgânicos sintéticos muito utilizados pela indústria têxtil. São altamente solúveis em água, apresentam estabilidade química, boa fixação e resistência à luz. Possuem estruturalmente ao menos um grupo funcional ($-N=N-$) e podem ser classificados em: monoazo, diazo, triazo e poliazo.

❖ **Corantes à Cuba ou vat:** esses corantes possuem um grupo cetônico ($C=O$) em suas estruturas. São corantes praticamente insolúveis em água, que durante a etapa de tingimento são reduzidos com uma solução alcalina (reduzora), transformando-se em um composto solúvel. Quando se apresentam na forma reduzida, esses corantes possuem um grupo de álcool orgânico ($C-OH$) em suas estruturas, são solúveis em água e passam a ter afinidade química com a fibra celulósica. Apresentam alta estabilidade à lavagem, luz e transpiração.

❖ **Corantes sulfurosos:** são caracterizados por compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas ($-S-S-$). São insolúveis em água com aplicação semelhante aos corantes à cuba, devendo ser inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas. Possuem uma boa solidez à luz e à lavagem, mas pouca resistência ao cloro.

❖ **Corantes catiônicos:** são corantes que produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença do grupamento amino (NH_2). São solúveis em água com aplicações em fibras acrílicas, lã, seda e acetato de celulose.

❖ **Corantes dispersos:** são insolúveis em água, de caráter catiônico e possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, como o acetato de celulose. São aplicados a partir de uma dispersão em meio aquoso. São empregados para tingir poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e fibras acrílicas.

❖ **Corantes pré-metalizados:** são caracterizados pela presença de grupos hidroxilas ou carboxilas na posição orto em relação ao cromóforo azo resultando na formação de complexos com íons metálicos. Nesse tipo de beneficiamento explora-se a capacidade de interação entre o

metal, geralmente o cromo, e os grupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como os presentes em fibras proteicas (GUARATINI *et al.* 2000).

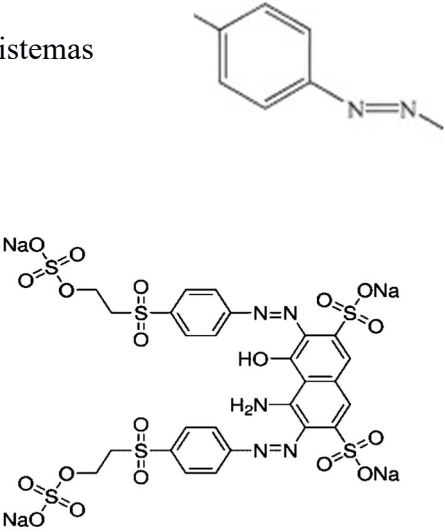
❖ **Corantes branqueadores:** são substâncias que quando aplicadas em tecidos brancos proporcionam alta reflexão de luz, inclusive de comprimentos de onda não visíveis.

Industrialmente usa-se em torno de dez mil tipos de corantes e pigmentos diferentes, representando um consumo anual de aproximadamente 8×10^5 toneladas de corantes no mundo, sendo 26.500 toneladas somente no Brasil. Dessa quantidade, estima-se que 10 a 20% desses corantes sejam perdidos durante o processo. Se resíduo de corantes durante o processo não for tratado adequadamente antes do despejo em águas naturais, modificações no ecossistema ocorrerão e a saúde da população estará em risco. Por esta razão, será abordado neste trabalho, o processo de remoção da cor dos efluentes através do estudo com os corantes *reactive black 5* e azul de metileno frente a adsorventes nanoestruturados.

3.3.1 CORANTE REACTIVE BLACK 5

O corante *reactive black 5* (RB5), também conhecido por remazol *black B*, pertence à classe dos corantes reativos e azoicos, amplamente utilizado na indústria têxtil devido a sua estabilidade às lavagens e facilidade no processo de tingimento de tecidos. Trata-se de um corante diazo que contém dois grupos sulfonatos e dois grupos vinilsulfonas como grupos reativos (eletrofílicos). Essas características o tornam altamente eficiente na coloração de fibras. Na Tabela 2 podem ser encontradas algumas propriedades desse corante.

Tabela 2: Propriedades do corante *reactive black 5*.

Propriedades	Corante <i>Reactive Black 5</i> (RB5)
Nome IUPAC	Tetrassódio; (6Z)-4-amino-5-oxo-3-[[4-(2-sulfonatooxietilsulfonyl)fenil]diazenil]-6-[[4-(2-sulfonatooxietilsulfonyl)fenil]hidrazinilideno]nafaleno-2,7-disulfonato
Massa molar	991,8 g mol ⁻¹
Comprimento de onda máximo (λ)	λ teórico (fabricante) = 597 nm λ máximo (experimental) = 598 nm
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆
Caráter predominante	Aniônico
Grupo cromóforo	-N=N- ligado a sistemas aromáticos
Índice de Cor	20505
Estrutura molecular	
CAS N°	17095-24-8

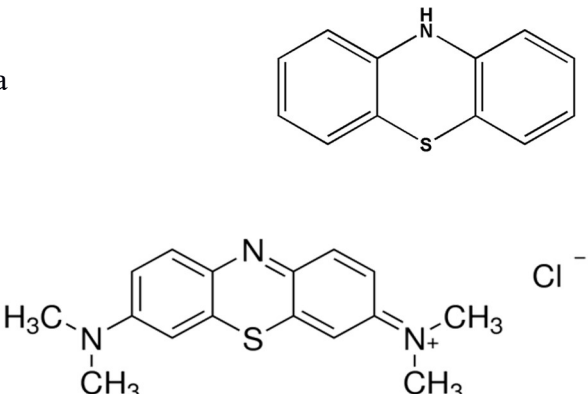
Esse composto é considerado tóxico, mutagênico e cancerígeno. Para humanos, a metade da concentração efetiva máxima de RB5 é relatada em 27,5 mg L⁻¹ (GOTTLIEB *et al.*, 2003), ou seja, mesmo uma pequena exposição a esses corantes pode levar a consequências indesejáveis. Além disso, devido à sua coloração, o RB5 pode provocar poluição da flora aquática e poluição estética. Enquadram-se na principal classe de corantes utilizada para tingir o algodão. Seu grupo eletrolítico (reativo) é a parte química que reage com os grupamentos hidroxílicos (OH) da celulose, com grupos amino (-NH₂), hidroxila (-OH) e tióis (-SH) das fibras proteicas e com o grupo amino das poliamidas (AL-DEGS *et al.*, 2000; GUARATINI, 2000). A afinidade de interagir covalentemente com esses grupos resulta na maior estabilidade da cor do RB5 no tecido tingido quando comparada a outros tipos de corantes. Devido à sua alta estabilidade, ainda que em condições aeróbicas, o RB5 apresenta degradação difícil

(VANDEVIVERE, *et al.* 1998). Portanto, o resíduo desse corante, quando despejado nos recursos hídricos, pode produzir compostos nocivos aos organismos vivos, além de interferir na atividade fotossintética de algumas plantas aquáticas.

3.3.2 AZUL DE METILENO

O azul de metileno (AM), também conhecido por cloreto de tetrametilitionina, é um composto aromático heterocíclico, pertencente à classe dos corantes catiônicos, solúvel em água e etanol, e quando em solução apresenta coloração azulada. Possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lã e papel, como indicador químico e como corante bacteriológico. Esse corante se liga por interação iônica com grupos de cargas opostas presentes nas fibras de tecidos e celulose. Na Tabela 3 podem ser encontradas algumas propriedades desse corante.

Tabela 3: Propriedades do corante azul de metileno.

Propriedades	Corante Azul de metileno (AM)
Nome IUPAC	[7-(dimetilamino)fenotiazin-3-ilideno]-dimetilazínio;hidroclorito
Massa molar	319,85 g mol ⁻¹
Comprimento de onda máximo (λ)	λ teórico (fabricante) = 665 nm λ máximo (experimental) = 607 nm
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Caráter predominante	Catiônico
Grupo cromóforo	Fenotiazina
Índice de Cor	52015
Estrutura molecular	
CAS n°	61-73-4

Resíduos desses corantes nas águas podem sofrer decomposição química e biológica, consomem oxigênio dissolvido no meio e podem causar efeitos prejudiciais à saúde, além de destruir a vida aquática devido à sua toxicidade. Com o intuito de melhorar a qualidade da água

através da remoção desses corantes, sem a formação de subprodutos tóxicos e demandas intensivas de energia, métodos de tratamento de efluentes têxteis para remoção de cores, estão sendo estudados. A aplicação desses métodos passará a ser de interesse industrial quando se mostrarem atraentes em termos de custo, pela simplicidade do processo a ser empregado para descolorir efetivamente a água residual e de quão eficiente serão os tratamentos dos efluentes (PANDYA *et al.* 2018).

3.4 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

O tratamento de efluentes contendo corantes geralmente é baseado em dois processos distintos: remoção da cor por técnicas que permitam eliminar os compostos doadores de cor, sem que haja degradação dos componentes, ou através da utilização de métodos que permitam a degradação parcial ou total dos componentes no efluente têxtil.

Inúmeros métodos para tratamento de efluentes vêm sendo estudados, incluindo precipitação química, adsorção, filtração por membrana, degradação eletroquímica, biodegradação etc. Esses métodos são classificados por processos físicos, químicos e biológicos. Eles são definidos da seguinte forma:

❖ **Tratamentos físicos:** consistem basicamente em retirar os resíduos sólidos em suspensão, sedimentáveis e flutuantes através de processos como peneiramento, sedimentação, decantação, entre outros. Os processos de filtração, microfiltração, ultrafiltração e adsorção também possuem a capacidade de remover matérias orgânicas e inorgânicas dissolvidas ou em suspensão, reduzindo ou eliminando a presença de micro-organismos. Dentre essas técnicas, a adsorção é considerada uma das mais eficientes para o tratamento de efluentes, principalmente, quando se trata da adsorção. A adsorção apresenta grande aplicabilidade, possibilita a reutilização da água no processo industrial e confere altas taxas de remoção de cor.

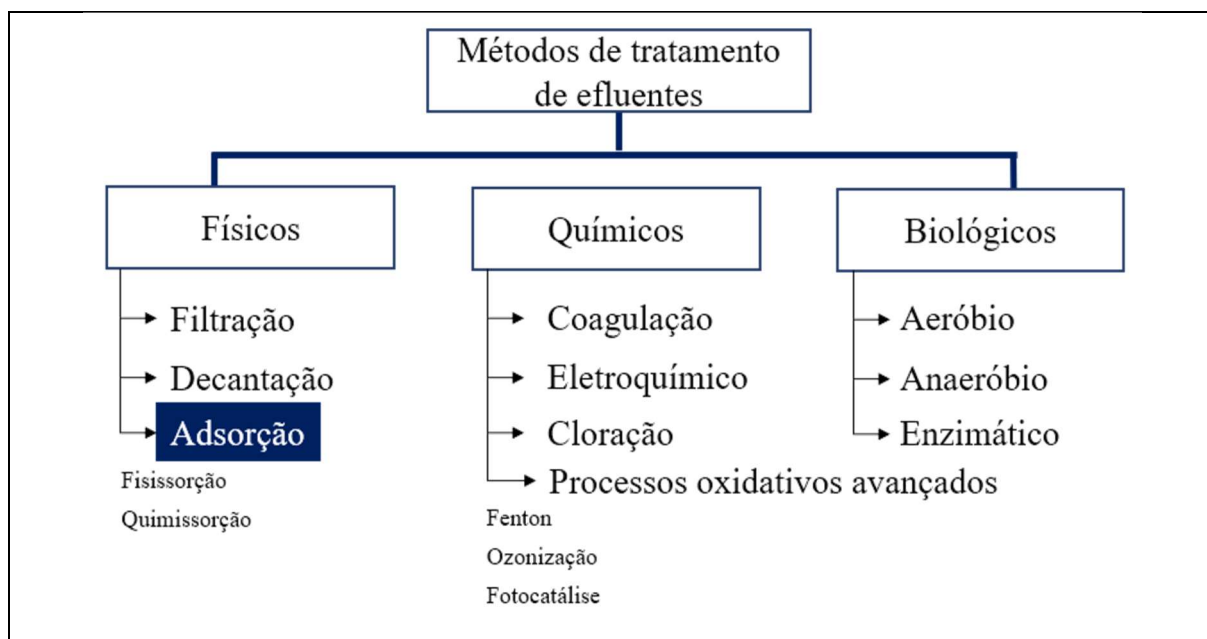
❖ **Tratamentos químicos:** consistem na utilização de agentes coagulantes, floculantes, neutralizadores de pH, oxidantes, redutores e desinfetantes, em diferentes etapas do tratamento. Esses processos promovem a retirada dos poluentes através de reações químicas. Os processos químicos mais estudados são coagulação e oxidação avançada, porém como o efeito é de curta duração, a aplicação frequente aumenta os custos a eles associados.

❖ **Tratamentos biológicos:** consistem na remoção da matéria orgânica dissolvida e em suspensão, através de suas transformações em sólidos sedimentáveis ou gases, por fungos, bactérias e protozoários. Porém, ainda há muitas dificuldades a serem superadas devido à

grande diversidade, concentração e composição desconhecida de espécies químicas presentes nos efluentes.

Na Figura 2 é apresentado um fluxograma com os métodos de tratamento de efluentes mais usuais, com destaque para o processo físico de adsorção que será abordado neste trabalho.

Figura 2: Fluxograma dos principais processos mais utilizados atualmente de tratamento de efluentes.



FONTE: Adaptado de FREIRE *et al.* (2000)

Segundo Wang *et al.* (2011), as técnicas de tratamento foram desenvolvidas de forma a tratar esses efluentes de maneira econômica e eficiente, mas, em sua maioria, as tecnologias precisam ser combinadas. Pois, devido à complexidade, variedade e natureza química dos compostos presentes no efluente têxtil, não há um método universal para o seu tratamento ou que atenda as exigências regulamentares existentes, utilizando-se, normalmente, uma combinação entre eles.

Ainda assim, tecnicamente, o processo de adsorção é considerado uma alternativa no tratamento de águas e efluentes, devido à facilidade de operação, baixo custo energético, simplicidade no projeto e variáveis de controle conhecidas (KAUSAR *et al.* 2018).

3.4.1 ADSORÇÃO

Alguns dos compostos poluentes presentes nas águas residuais oferecem resistência a biorremediação ou não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos. A adsorção se tornou um dos métodos mais populares para separação e purificação de efluentes

oriundos de indústrias têxteis e é considerada um dos processos mais eficientes no tratamento de águas residuárias, contribuindo para redução de compostos tóxicos.

A adsorção pode ser definida como um fenômeno em que as moléculas presentes nas fases líquida ou gasosa se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida. Constitui uma operação de transferência de massa, envolvendo a participação de uma superfície (adsorvente) e de uma substância (adsorvato) que será adsorvida.

Uma vez que os componentes adsorvidos ficam sobrepostos sobre a superfície externa do adsorvente, espera-se que quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será o processo adsorptivo. Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos:

❖ **Mecanismos estéricos:** os poros do material adsorvente possuem dimensões características e apresentam seletividade sobre quais moléculas poderão entrar e quais serão excluídas.

❖ **Mecanismos de equilíbrio:** trata-se da compatibilidade de diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos.

❖ **Mecanismos cinéticos:** baseiam-se nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes.

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto à sua intensidade em dois tipos:

❖ **Adsorção física (fisissorção):** a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals.

❖ **Adsorção química (quimissorção):** envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Ocorre a formação de ligações químicas mais fortes do que as interações existentes na fisissorção.

Na maioria dos casos, os processos físicos e químicos podem ocorrer simultaneamente. O processo químico depende de quais componentes estão participando do sistema e se a superfície do sólido possui sítios ativos ou não, que possam reagir e se ligar a um determinado grupo funcional disponível. O processo físico, fisissorção, tem baixa especificidade, ocorre sob toda a superfície do adsorvente, evidenciando uma relação direta com a área superficial e forma do material sólido adsorvente.

O processo adsorptivo de corantes em adsorventes para adsorção da solução aquosa pode ocorrer em três etapas (CARVALHO 2010, LI, *et al.* 2016), são elas:

- ❖ **Primeira etapa:** difusão das moléculas de corante da solução para as superfícies externas do adsorvente (adsorção monocamada e multicamada);
- ❖ **Segunda etapa:** adsorção nos sítios ativos do adsorvente (adsorção química);
- ❖ **Terceira etapa:** movimentação dos corantes nos poros do adsorvente (difusão intrapartícula).

As características dos adsorventes para que o processo de adsorção seja eficiente, são críticas para as 3 etapas citadas acima.

3.4.1.1 ADSORVENTES

Um adsorvente ideal deve ter uma matriz estável e insolúvel que ofereça vários sítios de ligação para que a adsorção ocorra (LOUREIRO *et al.* 2006). Devido à baixa dimensionalidade, os nanomateriais apresentam aumento da razão entre área superficial e volume, características desejáveis no processo adsorptivo. Os adsorventes mais conhecidos na literatura para aplicação em processos de adsorção de corantes têxteis são zeólitas, sílicas mesoporosas, materiais de carbono, nanopartículas magnéticas e de óxidos diversos, entre outros. Neste trabalho foram utilizadas as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NPs), nanofolhas de grafite (GR) e nanocompósitos de grafite magnético (NGM) compostos por NPs e GR para adsorver resíduos dos corantes estudados. A seguir será feita uma breve discussão sobre esses materiais.

3.4.1.1.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO

Segundo Giri (2011), nos últimos anos houve um interesse crescente pelo uso de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para adsorção de uma variedade de contaminantes, incluindo corantes orgânicos em águas residuais (GIRI *et al.* 2011). Ao utilizar as NPs, os autores conseguiram ~62,0% de remoção de um corante aniônico em pH fixo de 9,2 e na concentração inicial de corante (11,2 mg L⁻¹) (GIRI *et al.* 2011).

Absalan *et al.* (2011) avaliaram o efeito da dosagem de líquido iônico-Fe₃O₄ na remoção de corantes orgânicos através de ensaios adsorptivos em batelada. Eles adicionaram 15 mg do adsorvente em 50 mL da solução de corante (20 mg L⁻¹) e pH 2,5. O sistema foi agitado em chapa magnética, em seguida, as nanopartículas foram separadas magneticamente e a solução foi analisada com relação a quantidade de corante residual. Os autores obtiveram ~95% e ~100,0% de eficiência de remoção ao utilizar as nanopartículas para adsorver o corante

vermelho reativo-120 e o corante 4-(2-Piridilazo) resorcinol, respectivamente (ABSALAN, *et al.* 2011).

Belachew *et al.* (2016) sintetizaram nanopartículas de magnetita com superfície modificada por aminoácidos como agente de capeamento e obtiveram ~38,0% de eficiência de remoção após 180 minutos de agitação na adsorção da rodamina B (20 mg L⁻¹) (BELACHEW, *et al.* 2016).

Apesar de bastante estudada, a análise do processo adsorptivo utilizando nanopartículas magnéticas continua em destaque, devido aos seus resultados satisfatórios apresentados na literatura. Recentemente, Chang *et al.* (2018) utilizaram a magnetita para adsorver o corante *reactive black 5* e obtiveram ~90% de remoção ao utilizar 6,25 g L⁻¹ (CHANG *et al.* 2018). Embora, as nanopartículas de óxido de ferro apresentem alta eficiência quando utilizadas para remoção de corantes têxteis de efluentes industriais (ANASTOPOULOS, *et al.* 2018, SALEM, *et al.* 2019), a área superficial delas (4 a 100 m² g⁻¹) (CORNELL e SCHWERTMANN 2003) quando comparadas à área superficial do grafeno (~2.630 m² g⁻¹) (PALYS, 2019) e à área superficial do grafite (32 a 600 m² g⁻¹) (SILVA, 2017) mostra que a utilização do grafeno e do grafite como adsorvente para o tratamento de água residual pode resultar na elevação da eficiência de adsorção do meio para as mesmas condições experimentais.

3.4.1.1.2 GRAFENOS E GRAFITES

O grafeno é um nanomaterial bidimensional de carbono com uma única camada de átomos de carbono sp² hibridizados organizado em anéis de seis membros (ERSAN, Apul *et al.* 2017). É o alicerce básico de outros importantes alótropos, isto é, ele pode ser empilhado para formar grafite (várias folhas de grafeno), enrolado para formar nanotubos de carbono e embrulhado para formar fulerenos (ALLEN, *et al.* 2009). Com sua estrutura e detentor de excelentes propriedades físico-químicas, o grafeno atrai enorme atenção por sua notável condutividade eletrônica e térmica, grande área de superfície específica, excelente estabilidade química e resistência mecânica (ERSAN, Apul *et al.* 2017). Inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas para explorar as aplicações das nanofolhas de grafeno em diferentes setores, desde sistemas eletrônicos a dispositivos biomédicos.

No âmbito ambiental, os materiais à base de grafeno são explorados como adsorventes da próxima geração no tratamento de águas e efluentes, devido à sua superfície altamente hidrofóbica, morfologia da camada de abertura e alta afinidade de adsorção a diferentes contaminantes orgânicos (ERSAN, Apul *et al.* 2017).

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com foco na utilização de grafeno e derivados, na adsorção de compostos diversos. Yang *et al.* (2014) avaliaram o uso do grafeno com área de superfície específica em torno de $465,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para adsorção do azul de metileno. Nesse estudo eles observaram uma eficiência de remoção em torno de 100% para o corante em uma concentração de 500 mg L^{-1} nos primeiros 5 minutos de contato entre adsorvente e adsorvato (YANG, *et al.* 2014). Mahmoodi *et al.* (2017) sintetizaram óxido de grafeno reduzido (OGr) e o óxido de grafeno reduzido com sua superfície modificada e os utilizaram na remoção do corante vermelho direto 80 em meio aquoso. O OGr apresentou eficiência de remoção em torno de 13% enquanto o modificado removeu aproximadamente 80% do corante em solução (MAHMOODI *et al.* 2017). Bhattacharyya *et al.* (2017) utilizaram o óxido de grafeno (OG) para adsorção do corante proflavina. Após duas horas e meia, em pH 5 cerca de 45% do corante foi removido (BHATTACHARYYA, *et al.* 2017).

Outras variações do grafeno também podem ser utilizadas como adsorventes de poluentes e resíduos, tanto sólidos como líquidos. Ao se empilhar nanofolhas de grafeno obtém-se o grafite, considerado a forma pura de carbono, o grafite é quimicamente inerte e pode se apresentar com espessura e diâmetro em escala nanométrica. A capacidade de adsorção desse material pode atingir $28,3 \text{ mg g}^{-1}$, considerada satisfatória para o processo adsorptivo (LI e CHEN 2009). Hartono *et al.* (2009) utilizaram o grafite em sua forma oxidada. Eles observaram que devido a presença dos grupos funcionais oxidados, o óxido de grafite apresenta maior capacidade de adsorção de ácido húmico do que grafite puro. Eles obtiveram um resultado de adsorção máxima de óxido de grafite em torno de 190 mg g^{-1} (HARTONO *et al.* 2009).

Materiais de grafeno e grafite mostram-se como potenciais adsorventes de corantes têxteis e podem ser considerados em aplicações práticas de purificação de águas (ERSAN, Apul *et al.* 2017). Se combinada a área da superfície desses materiais com o magnetismo de NPs, a formação de nanocompósitos funcionais poderá ter suas propriedades substancialmente afetadas pela funcionalização dos carbonáceos após a inserção da carga magnética.

3.4.1.1.3 NANOCOMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO E CARBONÁCEOS

Ao combinar as propriedades magnéticas das nanopartículas de magnetita com o material carbonáceo, podem-se obter materiais porosos, com alta área superficial e que respondem a um campo magnético externo. Nanocompósitos de grafeno magnético (NGR) e de grafite magnético (NGM) são materiais bastante vantajosos, capazes de estimular

desenvolvimentos de diferentes produtos em diversas aplicações (LI *et al.*, 2009, SUN *et al.* 2011).

Numerosos nanocompósitos de grafeno e grafite com magnetita foram desenvolvidos por inúmeras rotas sintéticas (coprecipitação, hidrotermal, sol-gel, difusão por estado sólido). Em 2011, Ai *et al.* sintetizaram o NGR a partir da adição de 1,6 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3,2 g de acetato de sódio em solução de óxido de grafeno e etileno glicol à temperatura ambiente. O precipitado preto resultante foi centrifugado, lavado com etanol, seco a 60 °C e utilizado como adsorvente do corante azul de metileno em solução aquosa. Os autores conseguiram uma taxa de adsorção do corante azul de metileno (15 mg L^{-1}) no composto NGR em torno de 64% em 2 minutos de interação adsorvente/adsorvato (AI, ZHANG *et al.* 2011).

Bharath *et al.* (2017) sintetizaram o NGR em um processo de síntese, onde 50 mg de grafeno foram dispersos em água destilada e submetido a ultrassom até formar uma dispersão de cor preta. Em seguida adicionou-se $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NH_4OH . A mistura final foi agitada e aquecida. O precipitado foi lavado com água destilada e etanol, seco a 70 °C por 12 h e utilizado como adsorvente do corante violeta cristal em solução aquosa apresentando cerca de 460 mg g^{-1} de capacidade adsorptiva máxima (BHARATH, *et al.* 2017).

Li *et al.* (2014) sintetizaram NGM pelo método de deposição-precipitação. A solução obtida foi misturada em um vibrador em banho-maria, seguida de resfriamento à temperatura ambiente. O NGM obtido foi utilizado para remover o corante violeta metil de uma solução aquosa. Foi verificado que o NGM adsorveu o corante em menos de 10 minutos e obtiveram porcentagem de adsorção em torno de 99% (LI, *et al.* 2014).

O grupo de Kusrini *et al.* (2018) preparou um NGM pela adição de nanopartículas de magnetita a uma quantidade de resíduo de grafite. A mistura foi diluída com 100 mL de água e agitada durante 4 h. Em seguida, a solução foi aquecida a 60 °C por 2 horas e o precipitado foi triturado para obter o NGM. Esse compósito foi utilizado como adsorvente para remover diferentes corantes têxteis da água. Sob condições experimentais o NGM preparado removeu em torno de 82% do corante azul de metileno, e cerca de 21% de rodamina B (KUSRINI, *et al.* 2018).

Neste trabalho espera-se explorar expertises referentes às sínteses de novos nanocompósitos como inovação científica. Nesses nanocompósitos serão introduzidas funcionalidades adicionais além das altas áreas superficiais dos grafenos e grafites. Essas funcionalidades adicionais virão com a incorporação de nanopartículas magnéticas, o magnetismo dessas, poderá facilitar a recuperação do material após adsorver o poluente. Esses

materiais poderão contribuir para remediação ambiental de contaminantes domésticos, industriais e terapêuticos.

Após identificar quais adsorventes são mais utilizados no processo adsortivo, é necessário estudar o processo de adsorção de poluentes do ponto de vista estatístico. Para isso, é importante saber quais são os fatores que influenciam o processo adsortivo e como eles modificam a eficiência de remoção de corantes, de forma que se possa planejar que tipo de nanocompósito será produzido e sob quais condições.

3.4.1.2 FATORES DE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química e da parametria do processo. As propriedades do adsorvato, a natureza do adsorvente e as condições operacionais ditam a possibilidade do processo ser eficiente ou não. Os fatores que influenciam na adsorção e a dependência entre eles estão expostos na Tabela 4.

Tabela 4: Fatores que influenciam na adsorção e suas dependências.

Propriedades do adsorvato	Natureza do adsorvente	Condições operacionais
Polaridade;	Área superficial;	Temperatura;
Tamanho da molécula;	Tamanho do poro;	pH;
Solubilidade;	Densidade;	Natureza do solvente;
Acidez ou basicidade;	Grupos funcionais na superfície;	Velocidade de agitação.
Concentração.	Hidrofobicidade;	
	Concentração.	

Cada fator tem importância no processo adsortivo:

- ❖ **Área Superficial:** a eficiência do processo é proporcional à área superficial específica.
- ❖ **Polaridade do adsorvato:** uma espécie polar terá mais afinidade com o solvente ou adsorvente, conforme as polaridades, substâncias de polaridades semelhantes, interagem entre si de forma mais eficiente.
- ❖ **Temperatura:** em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta a constante da velocidade de adsorção. A elevação da temperatura ocasiona aumento de energia cinética e de mobilidade das espécies do adsorvato e pode provocar um acréscimo na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato.

❖ **pH do adsorvato:** o pH determina a carga da superfície do adsorvato e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato.

❖ **Ponto de carga zero (pH_{pcz}):** é o pH no qual a superfície do adsorvente está neutralizada. Neste pH sabe-se a tendência de uma superfície se tornar positivamente ou negativamente carregada. Para valores de pH < pH_{pcz}, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida, para valores de pH > pH_{pcz}, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida.

Para avaliar a influência do tempo de contato adsorvato/adsorvente, pH do meio, dosagem de adsorvente e concentração inicial de corante no processo de adsorção, bem como a interação entre as moléculas do corante e o adsorvente, utilizam-se modelos isotérmicos e cinéticos de adsorção. Esses modelos explicam de forma satisfatória e quantitativa o processo adsorptivo através da análise da variação dos parâmetros de adsorção.

Existem várias formas consolidadas para se avaliar o processo de adsorção, como os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO) e os modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, entre outros. A cinética química é o ramo da química que estuda as velocidades e mecanismos dos processos adsorptivos. Por isso, entre os processos cinéticos e isotérmicos, os cinéticos devem ser os primeiros a serem avaliados. A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema experimental. O estudo da velocidade de adsorção possibilita investigar a interação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente. Essa interação é estudada através da determinação dos dados cinéticos, tais como, constante de velocidade e o tempo de equilíbrio do fenômeno de adsorção. Esse estudo será avaliado pelos modelos cinéticos mais abordados na literatura: PPO e PSO.

❖ **Modelo de Pseudo Primeira Ordem:** também conhecido como equação de Lagergren (HO *et al.* 1996) é utilizado para demonstrar a taxa de adsorção em sistemas de fase líquida (MOTA, 2019). Esse modelo descreve que a taxa de variação do adsorvato adsorvido com o tempo é proporcional à diferença da capacidade de adsorção no equilíbrio, pela capacidade de adsorção com o tempo (HO, *et al.* 1996, do NASCIMENTO, *et al.* 2014) e pode ser calculado de acordo com a Equação 1.

$$qt = q_1(1 - e^{-K_1t}) \quad (\text{Equação 1})$$

Em que: q_1 é a capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_t é a quantidade de corante adsorvida no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_1 (min^{-1}) é a constante da taxa de adsorção e t é o tempo (min).

❖ **Modelo de pseudo segunda ordem:** sugere que o processo de adsorção pode ser controlado pela quimissorção, de forma a envolver a participação de ligações covalentes ou iônicas entre o adsorvente e adsorvato (HO, *et al.* 1996, do NASCIMENTO, *et al.* 2014). O modelo pode ser descrito e calculado pela Equação 2.

$$qt = \frac{K_2 q_2^2 t}{(1 + K_2 q_2 t)} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que: q_2 é a capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_t é a quantidade de corante adsorvida no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante da taxa de adsorção e t é o tempo (min).

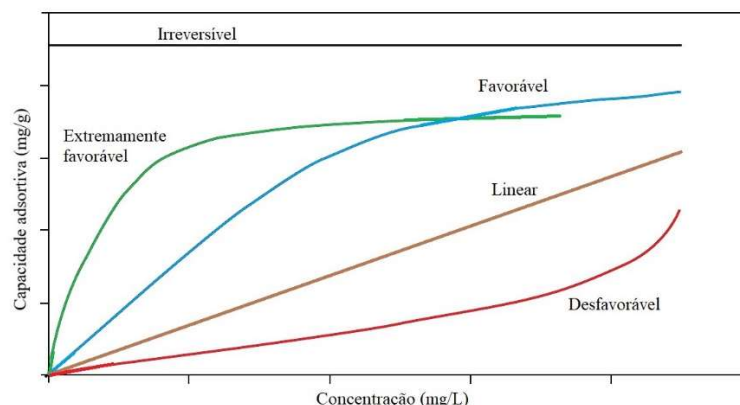
A partir dos dados experimentais da cinética de adsorção é possível identificar o tempo de equilíbrio do sistema. Esse tempo é determinado no momento em que a capacidade máxima de adsorção é alcançada (saturação do adsorvente) em concentrações fixas de adsorvato e adsorvente. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) pode ser determinada pela Equação 3.

$$q_e = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que: q_e é a quantidade de corante adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_o é a concentração inicial ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_f é a concentração final de corante na solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).

Obtido o tempo de equilíbrio, é possível construir as isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção são curvas que mostram a forma de interação do adsorvente com o soluto (adsorvato) e podem indicar todas as concentrações finais do soluto *versus* a capacidade adsorvativa do adsorvente. O perfil dessas curvas fornecem informações do ponto de vista de reversibilidade do processo, da capacidade adsorvativa do adsorvato estudado e principalmente se o processo adsorvativo é favorável ou não, Figura 3.

Figura 3: Perfis de isotermas de adsorção que indicam o quão um processo de adsorção é favorável ou não.



FONTE: Adaptado de do NASCIMENTO (2014)

A Figura 3 mostra que as isotermas que possuem um perfil convexo são favoráveis, enquanto as côncavas não são favoráveis à adsorção. Existem vários tipos de isotermas que representam diferentes comportamentos a depender do adsorvente e do adsorvato. Algumas das mais comuns são: a de Langmuir e Freundlich são elas que serão utilizadas para descrever os comportamentos dos sistemas estudados neste trabalho.

❖ **Isoterma de Langmuir:** assume que o material adsorvente possui área limitada disponível para a adsorção ocorrer. Dessa forma, esse modelo pressupõe que durante a adsorção, as moléculas adsorvidas formam apenas uma única camada e não interagem entre si. O processo de adsorção segundo o modelo de Langmuir é dito reversível, alcançando assim um estado de equilíbrio entre adsorção e dessorção (COELHO, *et al.* 2014). Essa isoterma se baseia na uniformidade da superfície do adsorvente e na equivalência entre os sítios disponíveis. Assume que a capacidade de adsorção em cada sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos, ou seja, sugere que não existem interações entre as moléculas adsorvidas (MACIEL, 2012).

A equação não linearizada de Langmuir é expressa pela Equação 4.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que: q_e é a capacidade máxima de adsorção; K_L a constante de Langmuir; q_m é a capacidade de adsorção em monocamada; C_e é a concentrações de equilíbrio (mg L^{-1}).

❖ **Isoterma de Freundlich:** trata-se de um modelo empírico que possui ampla aplicação em sistemas heterogêneos, de forma a descrever processos não ideais com adsorventes de superfície heterogênea e adsorção em multicamadas (MACIEL, 2012, SCHÄFER, 2017). A

hipótese desse modelo, diferentemente do de Langmuir, se baseia na suposição de que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente não é imediatamente reduzida pois primeiro ocorre o processo de adsorção monocamada e posteriormente o corante passa a se depositar sob outras camadas de nanomateriais e dos próprios corantes (do NASCIMENTO, *et al.* 2014, SCHÄFER, 2017).

Segundo Nascimento (2014), o modelo matemático que expressa esse tipo de adsorção é apresentado na Equação 5:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que: q_e é a capacidade máxima de adsorção; $1/n$ e K_F são as constantes de determinação do modelo de Freundlich; C_e é a concentrações de equilíbrio (mg L^{-1}).

3.4.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

3.4.2.1 PLANEJAMENTO FATORIAL

O processo adsortivo pode ser estudado do ponto de vista estatístico, através de planejamentos fatoriais. Os planejamentos podem indicar a melhor combinação de variáveis e parâmetros experimentais que gerem a maior eficiência de adsorção de um meio aquoso. A maneira mais consistente de obter as combinações destas variáveis (como por exemplo: massa de adsorvente, concentração de adsorvato, velocidade de agitação, pH etc.) consiste em fazer variar todas ao mesmo tempo. Estas variáveis podem influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra, ou seja, podem interagir entre si (DE BARROS, 1995).

Visando a economia de tempo e material e a consequente redução do custo, sugere-se a elaboração de um planejamento de experimentos de modo que as respostas obtidas sejam capazes de fornecer o tipo de informação que se procura. O primeiro passo para planejar um experimento, é determinar quais fatores e respostas são interessantes para o sistema a ser estudado. O passo seguinte é avaliar quantitativamente a influência dos fatores sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações. Para fazer isso é empregado o planejamento fatorial.

Os fatores de controle de um planejamento correspondem às variáveis de fácil controle experimental. Os níveis dos fatores são as condições de operação de cada fator de controle estudado nos processos experimentais e são representados por (-1) para o nível mínimo, (0) para o nível central e (+1) para o nível máximo. A variável resposta é a variável dependente

que sofre alteração quando os fatores de controle são variados. Quando o efeito de uma interação depende do nível da outra, chama-se essa combinação de efeito de interação. Para estimar os erros envolvidos no processo, os experimentos devem ser feitos com repetições e de forma aleatória, para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados (DE ARAÚJO, 2011).

É possível obter informações suficientes sobre a eficiência de adsorção frente aos parâmetros de controle avaliados através da análise dos resultados do planejamento fatorial. Porém, se os efeitos principais e suas interações forem significativos é aconselhado realizar um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). O delineamento permite obter informações para situações em que se deseja determinar os efeitos nas variáveis existentes e uma possível otimização do processo, levando em consideração a extrapolação dos dados pelos pontos axiais.

3.4.2.2 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL

O delineamento composto central rotacional (DCCR) geralmente é utilizado se a função matemática de primeira ordem obtida no planejamento 2^k não for capaz de ajustar-se à superfície de resposta. Dessa forma se faz necessário a adição de mais ensaios nas condições axiais ou estrela. Segundo Rodrigues (2009), o DCCR também é sugerido quando um estudo que contempla mais de 2 variáveis independentes para possibilitar a obtenção de informações consistentes sobre a otimização do processo avaliado (RODRIGUES, *et al.* 2009).

No DCCR, o parâmetro α é o que garante a rotação do delineamento aplicado, esse parâmetro se refere a distância do centro do delineamento até os pontos axiais e depende do número de pontos existentes na porção fatorial do delineamento. O cálculo de α é dado pela Equação 6:

$$\alpha = (2^k)^{\frac{1}{4}} \quad \text{(Equação 6)}$$

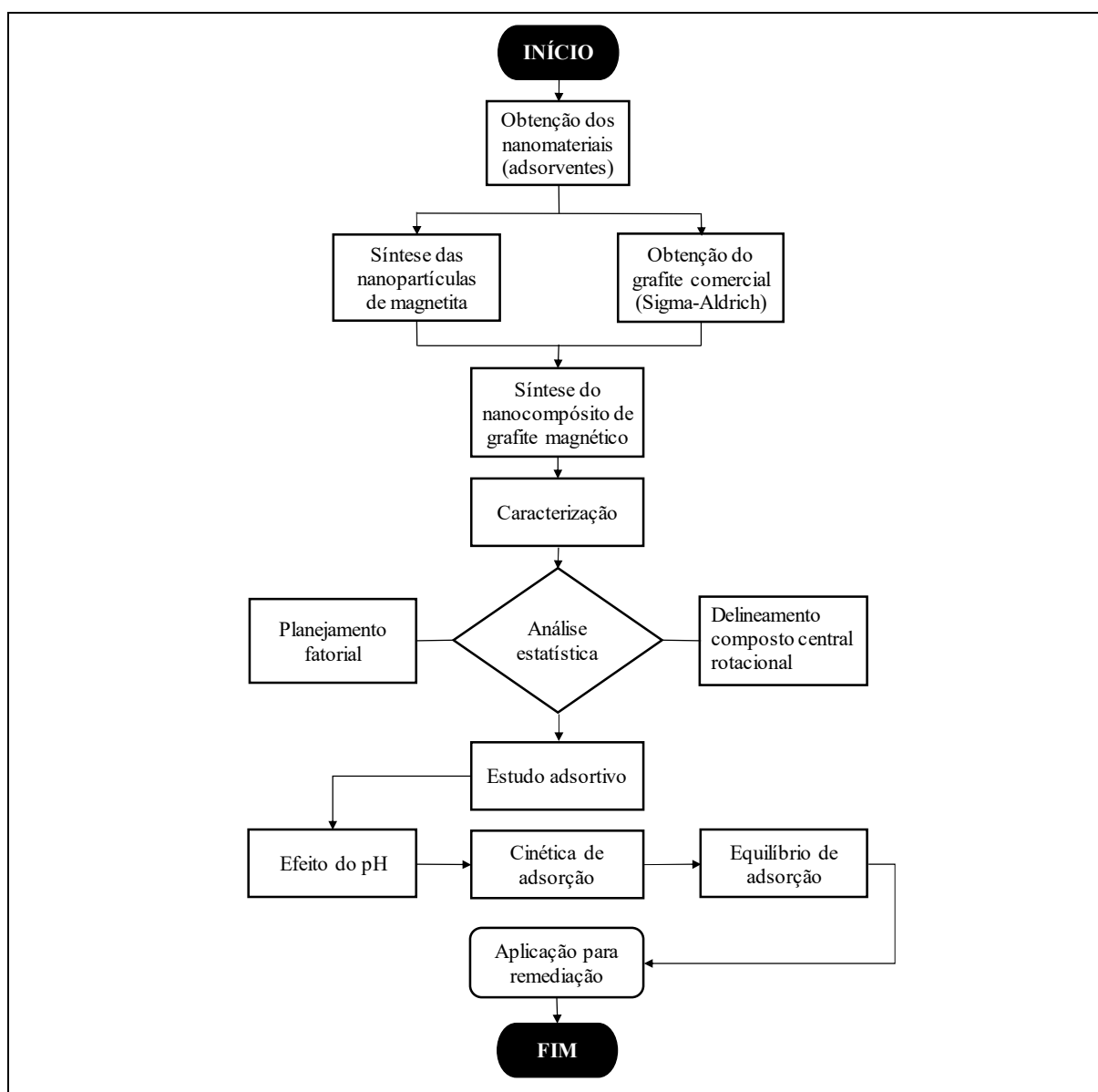
Em que: α é distância do delineamento até os pontos axiais; k é a quantidade de fatores.

4 METODOLOGIA

Os corantes *reactive black 5* ($C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$, CAS nº 17095-24-8) e azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$, CAS nº 61-73-4) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. As nanoplaquetas de grafeno (CAS nº 7783-42-5) foram obtidas na Sigma-Aldrich. O sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) foram adquiridos da Vetec. O ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de amônio (NH_4OH) foram obtidos da Química moderna. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

O fluxograma do procedimento experimental utilizado neste trabalho está representado na Figura 4 e será descrito nas etapas posteriores.

Figura 4: Fluxograma do procedimento experimental adotado.



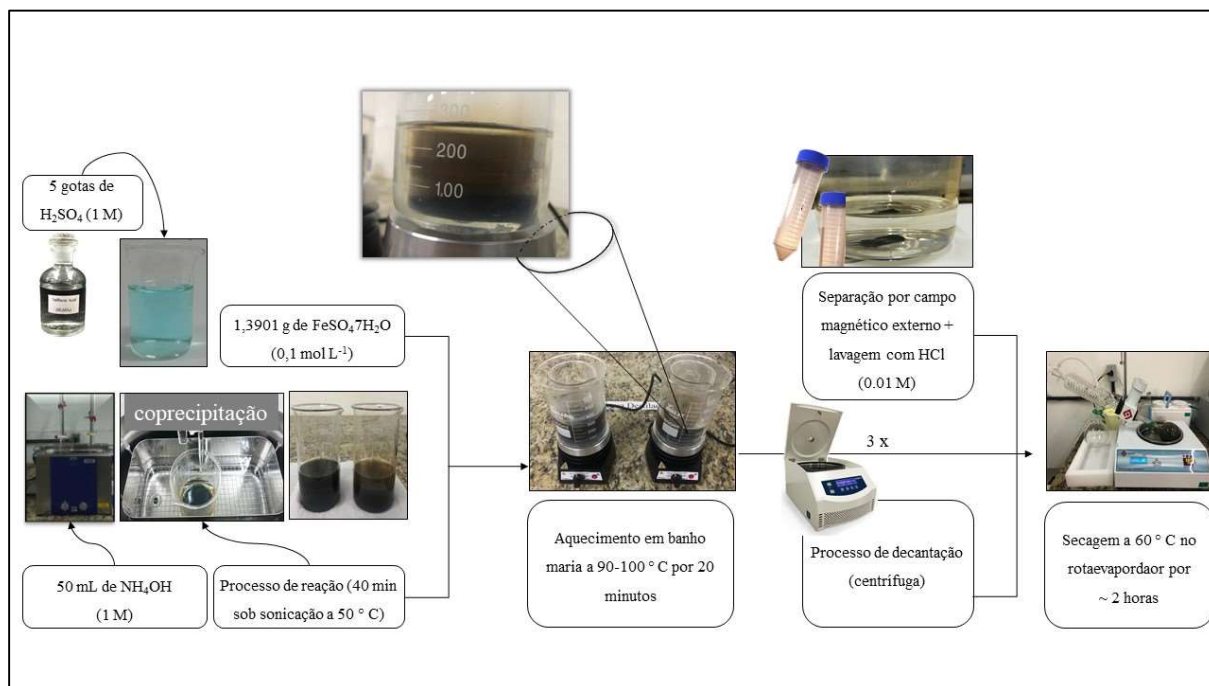
FONTE: Autoria própria

4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

4.1.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO

Nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pelo método de coprecipitação química, partindo-se da mistura de uma solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 50 mL) com 50 mL de uma solução aquosa de NH_4OH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), adicionados lentamente sob ultrassom, a 50°C . A mistura foi aquecida em banho-maria a 100°C por 20 minutos. Com o auxílio de um ímã o pó escuro obtido foi decantado e o líquido residual foi desprezado. As NPs obtidas foram lavadas três vezes com uma solução aquosa de HCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) sob centrifugação e o pó foi seco no evaporador rotativo por 2 horas (DE ARAÚJO, 2011). O fluxograma da síntese das nanopartículas é mostrado na Figura 5.

Figura 5: Rota sintética das nanopartículas magnéticas por coprecipitação química.



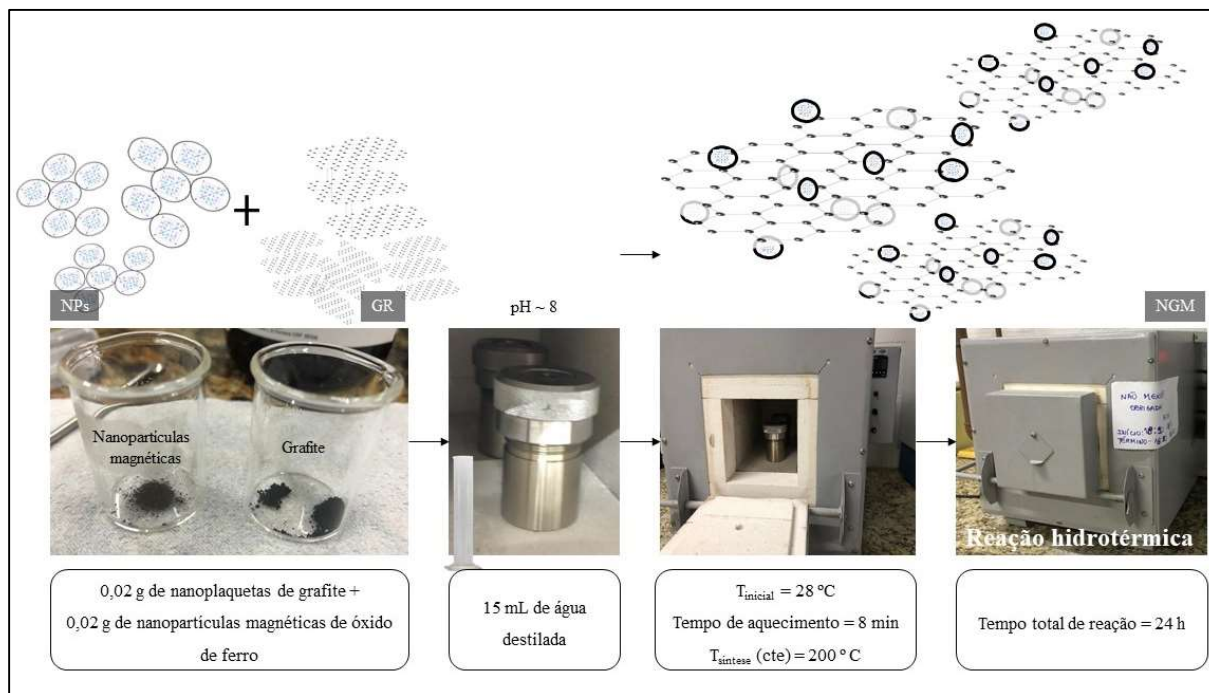
FONTE: Autoria própria

4.1.2 NANOCOMPÓSITOS DE NPS DE MAGNETITA COM GRAFITE

Nanocompósitos de magnetita com grafite, chamado de nanocompósito de grafite magnético (NGM), foram sintetizados pelo método hidrotérmico. Pesou-se 0,02 g de nanopartículas de magnetita previamente sintetizadas (NPs) e adicionou-se 15 mL de água deionizada e 0,02 g de nanoplaquetas de grafite. A mistura foi acondicionada em reator hidrotermal e mantida em mufla a 200°C por 24 h. A rampa de aquecimento da mufla se iniciou em 28°C atingindo a temperatura de reação após 8 minutos. Após 24 horas, o reator foi resfriado

em temperatura ambiente e o pó preto finamente granulado de NGM foi removido com auxílio de uma espátula e armazenado em ependorf. O fluxograma da síntese dos NGMs está apresentado na Figura 6.

Figura 6: Representação esquemática da rota sintética para obtenção do NGM pelo método hidrotermal.



FONTE: Autoria própria

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES E ADSORVATOS

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para a análise das fases cristalinas e dos tamanhos médios de cristalitos das NPs, do GR e do NGM utilizou-se um difratômetro de raios-X da Siemens, com filtro de níquel e fenda de 1,0 mm, usando a linha $K\alpha$ do Cu (0,1542 nm). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2 θ de 15 a 80° em passos de 0,02° e tempo de aquisição 1s por passo a temperatura ambiente. Os tamanhos médios dos cristalitos (D_{DRX}) foram obtidos com base nos difratogramas de raios-X utilizando-se a equação de Scherrer, Equação 7, que utiliza a largura a meia altura dos picos de difração experimentais (β).

$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que $k = 1,0$; λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada e θ é o ângulo de difração de Bragg.

4.2.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro *Bruker* com transformada de *Fourier*. Os resultados foram analisados através do *Spectroscopic Software OPUS* da *Bruker*. As amostras das NPs, do GR puro e do NGM foram preparadas em pastilhas de KBr e analisadas.

4.2.3 POROSIMETRIA DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas com o porosímetro ASAP 2420 da *Micromeritics*, usando N₂ como adsorvato e banho térmico com nitrogênio líquido (77 K). A faixa de P/P₀ variou de 0,01 a 0,99 com intervalo de equilíbrio de 10s. Os modelos de Langmuir e *Brunauer, Emmett e Teller* (BET) foram utilizados para a obtenção da área superficial das NPs. As amostras foram ativadas sob vácuo a temperaturas de 130 ou 200°C por pelo menos 4 h, dependendo da amostra. As quantidades utilizadas de amostras variaram entre 0,05 g e 0,2 g.

4.2.4 MAGNETOMETRIA DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

O Análises de magnetometria foram realizadas no equipamento *Microsense*, modelo AV7, com sensibilidade 10⁻⁶ emu de fluxo magnético em temperatura ambiente.

4.2.5 ANÁLISES DE PHs

As análises de pHs de todos os sistemas foram feitas utilizando um pHmetro da Lucadema, modelo LUCA-210. Quando necessário ajustes de pH, esses foram feitos adicionando soluções de HCl ou NaOH a 0,1 mol·L⁻¹.

4.2.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta visível (450-750 nm) foram obtidos utilizando o Espectrofotômetro UV-vis de duplo feixe da YK *Scientific Instrument*, modelo N6000/N6000PLUS. As análises de absorbância foram feitas utilizando-se cubetas de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm.

4.2.7 PONTO DE CARGA ZERO DOS NANOMATERIAIS

Para determinar o pH_{pcz} dos nanomateriais (NP, GR e NGM) foram adicionados 0,01 g desses a 10 mL de solução aquosa de NaCl (0,1 mol L⁻¹) e os pHs foram regulados entre 1-

13 com $\Delta\text{pH} \sim 1$. As amostras foram agitadas em agitador tipo *shaker* a 700 rpm por 120 min e os valores de pHs finais foram medidos.

4.2.8 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DOS CORANTES

Alíquotas de 10 mL da solução do corante aniônico RB5 (100 mg L^{-1}) e do corante catiônico AM (55 mg L^{-1}) tiveram seus pHs regulados entre 1-7 e 7-14, respectivamente, com $\Delta\text{pH} \sim 1$. As concentrações iniciais de cada corante foram definidas pela máxima concentração lida pelo espectrofotômetro na região do visível. As absorvâncias iniciais das soluções foram medidas na região do visível e as soluções foram submetidas a agitação por 120 min a 700 rpm. Após o tempo determinado, as absorvâncias finais das soluções foram medidas na região do visível.

4.2.9 EFEITO DO PH DOS ADSORVENTES FRENTE AOS ADSORVATOS

Os pHs das soluções foram regulados entre 1-7 e 7-14, com $\Delta\text{pH} \sim 1$, para o corante RB5 e AM, respectivamente. Posteriormente as absorvâncias iniciais das soluções foram medidas na região do visível. À cada alíquota de 10 mL da solução do corante RB5 (100 mg L^{-1}) e AM (55 mg L^{-1}) nos respectivos pHs, foram adicionados 0,01 g dos adsorventes (NPs, GR e NGM). Essas misturas foram submetidas a agitação por 120 min a 700 rpm. Após o tempo determinado, o GR foi separado da solução com auxílio de um filtro de $22 \mu\text{m}$ enquanto as NPs e os NGM foram separados com o auxílio de um ímã e as absorvâncias finais das soluções foram medidas na região do visível.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

4.3.1 PLANEJAMENTO FATORIAL

Com o objetivo de determinar a influência dos fatores escolhidos experimentalmente e obter a melhor condição de adsorção dos corantes foi realizado um planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais. Os fatores estudados foram: as concentrações iniciais dos adsorvatos (corantes), massa dos adsorventes (NPs, GR e NGM) e a velocidade de agitação dos sistemas. Suas representações numéricas são 1, 2 e 3, respectivamente. A Tabela 5 mostra os fatores de controle e seus respectivos níveis.

Tabela 5: Níveis dos fatores experimentais analisados codificados e reais utilizados no planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais.

Fatores de controle		Níveis		
		-1	0	+1
1	Massa do adsorvente (mg)	10	15	20
2a	Concentração do adsorvato – RB5 (mg L ⁻¹)	40	70	100
2b	Concentração do adsorvato – AM (mg L ⁻¹)	15	30	45
3	Velocidade de agitação (rpm)	400	600	800

Cinco matrizes de planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais foram montadas para examinar a melhor condição de adsorção, sendo três para o corante RB5 frente às NPs, ao GR e ao NGM e duas para o corante AM frente às NPs e ao GR. As matrizes utilizadas nesse trabalho encontram-se no tópico 5.2.1.

A matriz de planejamento expõe as combinações lineares estabelecidas para a montagem dos 11 experimentos realizados. Para obter a estimativa de erro padrão em uma escala de confiança de 95% e o desvio padrão dos resultados experimentais, o planejamento foi executado de maneira completa e em duplicata, resultando em um total de 22 experimentos por sistema.

4.3.2 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL

Um modelo matemático foi desenvolvido para cada tipo de adsorvente (NPs, GR e NGM) e adsorvato (Corantes RB5 e AM) utilizados neste trabalho. O DCCR foi o utilizado, com três variáveis independentes (massa do adsorvente, concentração do adsorvato e velocidade de agitação) e uma variável resposta, também chamada de variável dependente (eficiência de adsorção). O delineamento é composto por um fatorial 2^3 com 6 pontos axiais e 2 repetições no ponto central (PC).

Os valores dos pontos (-1) e (+1) para as variáveis independentes (massa e velocidade) foram determinados por base nos limites mais usados na literatura, já os mínimos e máximos da variável concentração foi determinada pela limitação do espectrofotômetro na região do visível. Esses níveis foram utilizados para a extrapolação dos pontos axiais ($\pm 1,68$) realizados pelo programa estatístico (STATISTICA 8.0), conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Níveis codificados e reais das variáveis de entrada utilizadas no DCCR para o RB5 e AM.

Fatores de controle		Níveis				
RB5		-1,68	-1	0	+1	+1,68
1	Massa do adsorvente (mg)	6,59	10	15	20	23,41
2a	Concentração do adsorvato – RB5 (mg L ⁻¹)	19,55	40	70	100	120,45
2b	Concentração do adsorvato – AM (mg L ⁻¹)	4,77	15	30	45	55,23
3	Velocidade de agitação (rpm)	263,64	400	600	800	936,35

Os efeitos das variáveis foram calculados, bem como seus respectivos erros. Posteriormente, avaliou-se estatisticamente, a 95% de limite de confiança ($p < 0,05$). Através da análise de variância, a avaliação de resíduos também foi executada pelo teste de significância do ajuste do modelo e na determinação do coeficiente de determinação (R^2). O experimento foi realizado com auxílio do programa STATISTICA 8.0. A temperatura do sistema, tempo de agitação e pH utilizados em cada sistema foram mantidos constantes em temperatura ambiente ($\sim 30^\circ\text{C}$), 4 horas e pH =4, respectivamente.

4.4 ADSORÇÃO DOS CORANTES RB5 e AM PELOS NANOMATERIAIS

Os estudos adsorptivos dos corantes pelos nanomateriais foram executados pela análise da eficiência de adsorção (em %) do corante em função dos pHs, dos tempos de contato adsorvente/adsorvato e da concentração de corante. A capacidade adsorptiva das NPs, do GR e do NGM (q_e) e a eficiência de adsorção (%Ads) foram avaliadas segundo as Equações 3 e 8, respectivamente.

$$\%Ads = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Em que: %Ads é a eficiência de adsorção do adsorvato frente adsorvente (%); C_o é a concentração inicial (mg L⁻¹) e C_f é a concentração final de corante na solução (mg L⁻¹).

4.4.1 CINÉTICA

A concentração de corante, a massa dos adsorventes (NPs, GR e NGM) e a velocidade de agitação do sistema foram determinadas pela análise estatística realizada após procedimento do delineamento rotacional dos dados. Alíquotas de 10 mL dessas soluções foram analisadas quando as absorbâncias foram lidas após obtenção de alíquotas da solução sobrenadante (adsorvato) através de filtração variando-se o tempo de retirada das alíquotas. Intervalos de 2

min nos primeiros 60 min de análise, 10 min nos seguintes 60 min, 30 min até alcançar 240 min, 60 min até os 540 min e por fim em intervalos de 120 min até o tempo máximo do experimento (960 min).

4.4.2 EQUILÍBRIO

Concentrações das soluções dos corantes RB5 e AM foram variadas de 20 a 120 mg L⁻¹ ($\Delta\text{Conc} \sim 10 \text{ mg L}^{-1}$) e de 5 a 55 mg L⁻¹ ($\Delta\text{Conc} \sim 5 \text{ mg L}^{-1}$), as absorbâncias iniciais foram medidas e os mesmos parâmetros da etapa anterior foram adotados. Os sistemas foram submetidos a agitação pelo tempo determinado pelo teste da cinética de adsorção e depois as NPs e o NGM foram removidos do meio com a ajuda de um ímã enquanto o GR foi filtrado da solução para que as absorbâncias finais fossem medidas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS

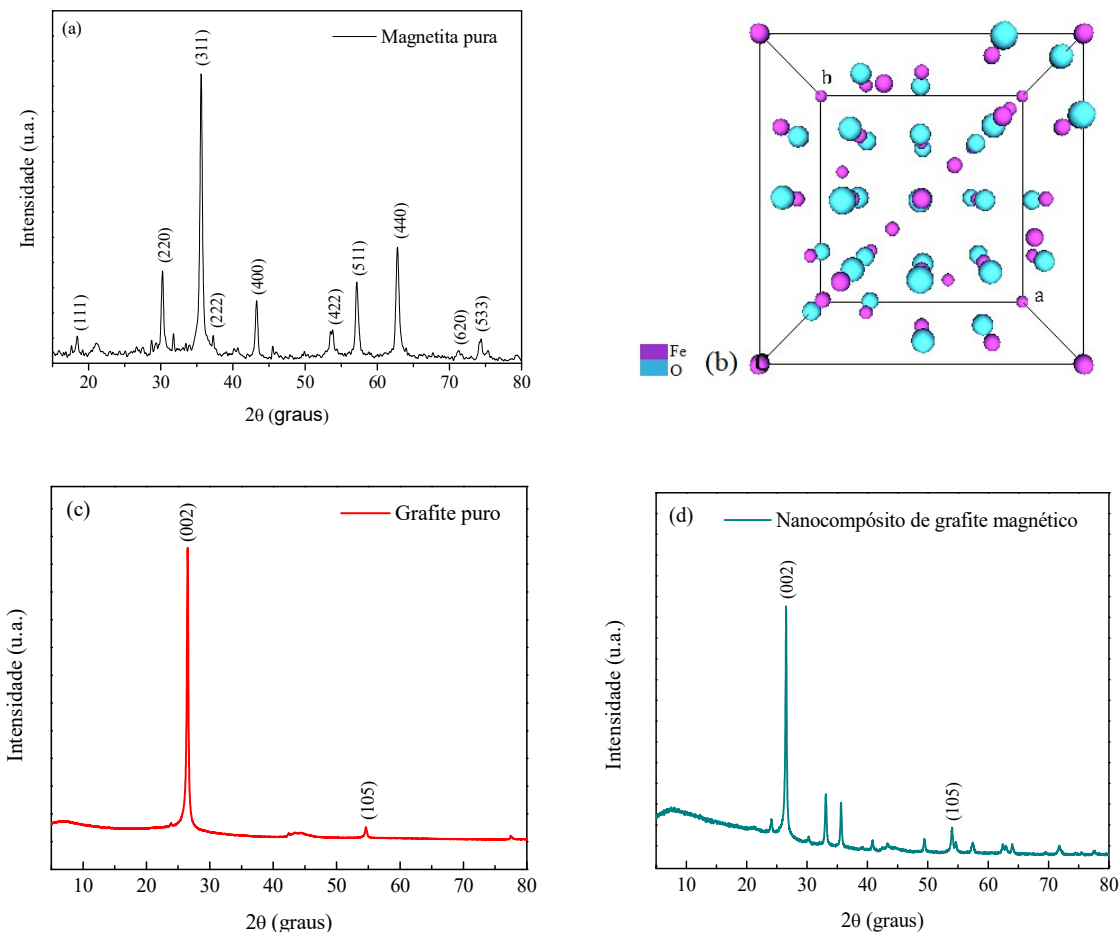
5.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O tamanho médio de cristalito calculado (D_{DRX}) ficou em torno de 27 nm. As amostras apresentam características cristalinas, fase cúbica da magnetita Fe_3O_4 com $a=8,3780$ nm, segundo a ficha COD nº 96-900-5813 e grupo espacial Fd-3m. No Gráfico 1(a) é mostrado o difratograma para as NPs e os índices de Miller atribuído a cada pico indexado. Com isso, a estrutura da célula unitária em 3 dimensões gerada pelo *software High Score Plus* pôde ser construída. Nesta rede, são ilustrados os sítios ocupados pelos átomos de ferro e oxigênio, Gráfico 1(b).

O DRX do material carbonáceo adquirido comercialmente na Aldrich, rotulado como *graphene nanoplatelets* (nanoplaquetas de grafeno) não corresponde ao DRX de um grafeno típico. Difratogramas de grafenos e ou óxidos de grafeno reduzidos apresentam em geral o pico 002 bem mais alargado e abaulado (VIEIRA, *et al.* 2017). Sugere-se, portanto que esse difratograma seja característico de um material grafitico (VIEIRA, *et al.* 2017). Sendo assim, o Gráfico 1(c) representa o espectro do grafite comercial (GR), material utilizado nesse trabalho. O pico característico do GR aparece em $2\theta \sim 26^\circ$ e o pico em torno de 54° pode ser indexado ao índice (105) do plano cristalino de uma fase tetragonal (TAN, *et al.* 2013).

Pode-se observar no difratograma do nanocompósito sintetizado que se encontra no Gráfico 1(d), que podem ser vistos além dos picos característicos do material grafitico (TAN, *et al.* 2013), os picos correspondentes às nanopartículas de óxido de ferro (DE ARAÚJO, 2011). Sugerindo que uma estrutura entre o grafite e as nanopartículas foi formada. Esses resultados comprovam que ele é composto pelos dois materiais de partida, Fe_3O_4 e grafite, mostrando que a síntese hidrotermal foi eficiente. A forma como a síntese desse material foi feita neste trabalho é inédita, não foram encontrados relatos na literatura usando a metodologia hidrotermal com os parâmetros estabelecidos aqui.

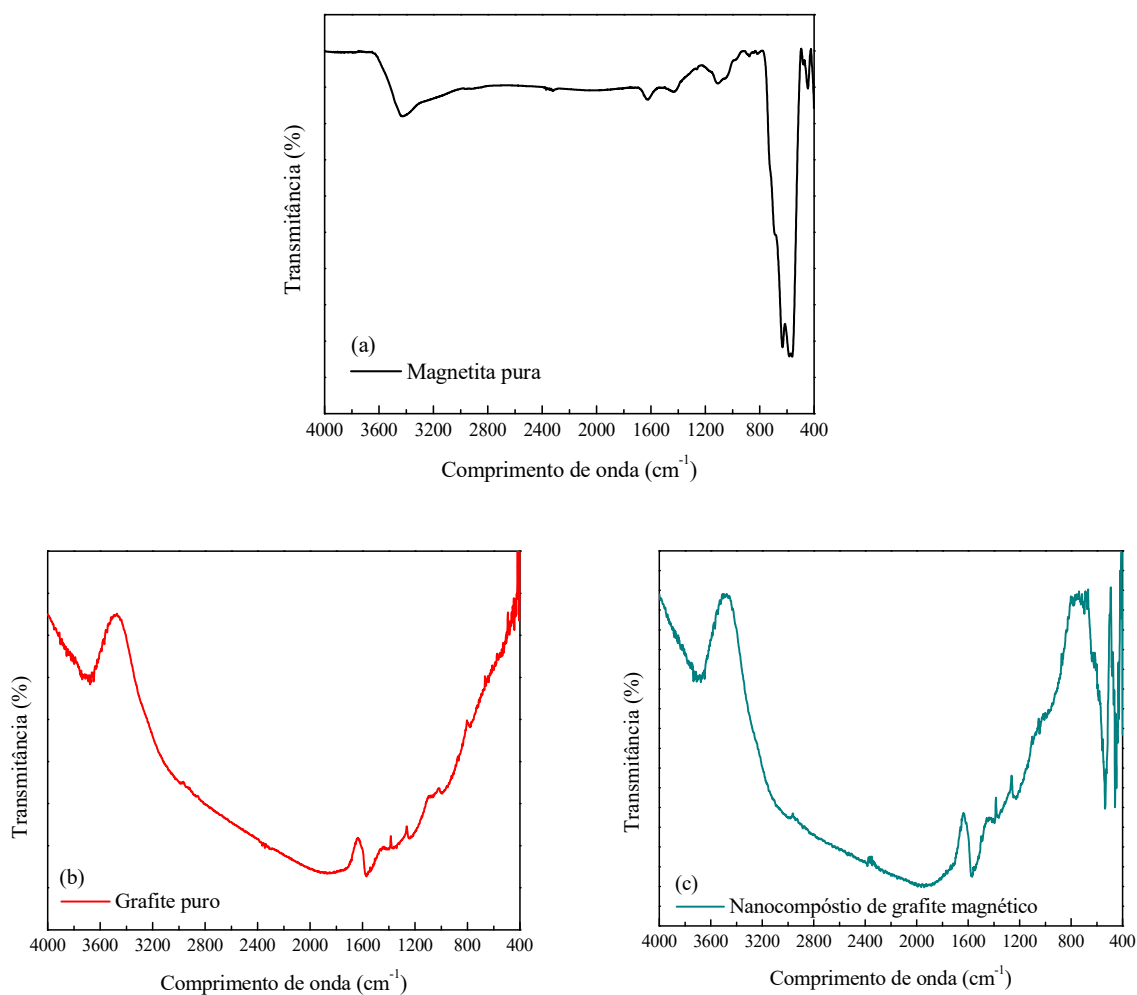
Gráfico 1: (a) DRX para as nanopartículas de magnetita puras, (b) Imagem da célula unitária correspondente às nanopartículas sintetizadas, (c) DRX para o grafite puro e (d) DRX para o NGM.



5.1.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Analisando os espectros da magnetita pura, Gráfico 2(a), observa-se a banda no comprimento de onda 3430 cm^{-1} características do estiramento O-H que podem ser atribuídas a moléculas de água adsorvidas na superfície das NPs corroborando os dados obtidos experimentalmente. Picos em torno de 400 e 580 cm^{-1} também são observados e são correlacionados com o estiramento do modo vibracional do Fe-O.

Gráfico 2: Espectro de absorção na região do infravermelho para as (a) NPs, (b) Grafite e (c) NGM



O espectro do grafite puro, representado no Gráfico(b), apresenta a mesma banda em torno do comprimento de onda de 3660 cm^{-1} visto no espectro das NPs referentes aos estiramentos O-H de grupos hidroxilas, epóxis e carboxílicos resultantes da camada intercalada de água. O pico em torno de 1629 cm^{-1} pode ser correlacionado com os estiramentos C=C atribuídos às vibrações características de domínios grafíticos. O pico em torno a 1624 cm^{-1} é atribuído aos estiramentos vibracionais dos domínios grafíticos não oxidados. A banda em torno de 1057 cm^{-1} é associada aos grupos epóxis (C-O) enquanto a banda em 1224 cm^{-1} normalmente é atribuída aos modos vibracionais C-OH (VIEIRA, *et al.* 2017). No espectro de infravermelho do nanocompósito sintetizado, exposto no Gráfico 2(c), podem ser vistos, além dos picos característicos do material grafítico, os picos correspondentes picos em torno de 400 e 580 cm^{-1} oriundos do modo vibracional do Fe-O. Esses resultados comprovam que existe interação entre o grafite e as nanopartículas magnéticas, corroborando os resultados de DRX.

5.1.3 POROSIMETRIA

As áreas superficiais das nanopartículas de magnetita se apresentaram em torno de $220,15 \pm 19,81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o modelo BET e $127,19 \pm 4,94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o modelo Langmuir. Esses valores são indicativos que esse material pode ser bastante promissor para o uso como adsorvente. Segundo a Aldrich, o material grafitico apresenta área superficial dentro da grade C. Essas partículas normalmente consistem em agregados de plaquetas com espessura de poucos nanômetros, dependendo da área de suas superfícies. Geralmente, materiais dessa classe apresentam elevada área superficial e macroporosidade. No caso do grafite obtido comercialmente, a área superficial encontra-se em torno de $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor superior ao encontrado pela análise porosimétrica das NPs. Esse dado indica que provavelmente os materiais grafiticos utilizados apresentarão maiores eficiências durante o processo adsorativo que as NPs.

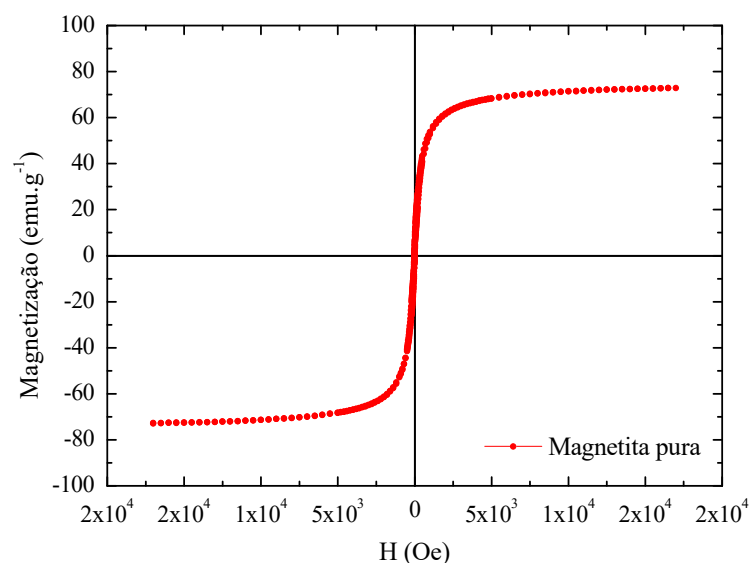
Sabe-se que um material mesoporoso é um material com poros de diâmetro entre 2-50 nm. Com a modelagem BJH, foi estimado o diâmetro médio de poro das NPs na ordem de 11,3 nm, por isso, são classificadas como mesoporosas. Já o material grafitico da classe C foi classificado como macroporoso, o que corrobora a informação de ser um bom adsorvente para remediação ambiental.

5.1.4 MAGNETOMETRIA DAS NPs

As NPs apresentam-se na forma de um pó preto que respondem a um campo magnético externo. No Gráfico 3 observa-se a curva de magnetização para as NPs de magnetita, que apresentaram comportamento ferromagnético, caracterizado pela presença de magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_c) (mínimo, mas existente) e magnetização de saturação (M_s) em torno 70 emu g^{-1} .

Segundo Cornell (2003), os valores de M_s para NPs de óxido de ferro (Fe_3O_4) estão em torno de 80 a 100 emu g^{-1} . Vê-se que os valores de magnetização de saturação das NPs encontrados experimentalmente é aproximadamente 70 emu g^{-1} muito próximo ao valor proposto por Cornell (CORNELL e SCHWERTMANN 2003).

Gráfico 3: Análises de magnetometria para as NPs em temperatura ambiente.



Não foi possível realizar as medidas de magnetização para o nanocompósito sintetizado, entretanto conforme pode ser visto na Figura 7, o NGM tem aspecto de um pó escuro finamente dividido que também responde a um campo magnético externo. Esse comportamento sugere que a síntese hidrotermal proposta foi eficiente e que o nanocompósito obtido é resultado da combinação de seus precursores (GR e NPs).

Figura 7: Resposta magnética do NGM (a) em pó seco finamente dividido e (b) no meio aquoso quando exposto a um campo magnético externo.



(a)



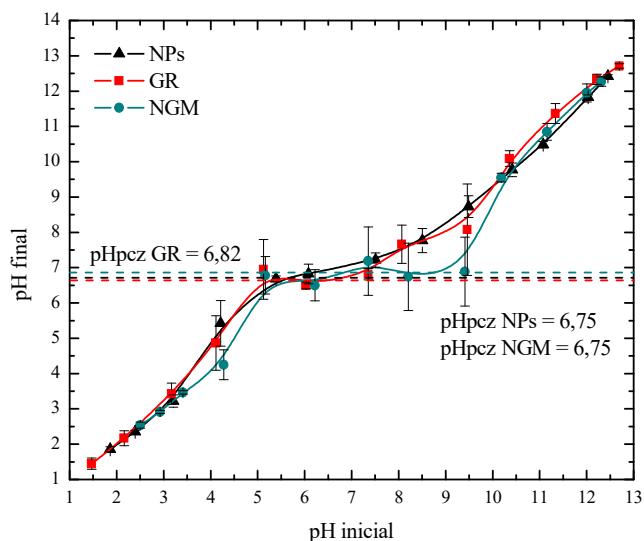
(b)

5.1.5 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PH_{PCZ})

O pH_{pcz} relaciona-se com a carga superficial no adsorvato (corante RB5 e AM) e descreve a condição em que a densidade de carga elétrica na superfície deste é neutra (carga zero). A carga superficial das NPs funcionalizadas com íons de hidrogênio (H⁺) e grupos hidroxilas (OH⁻) é dependente do pH_{pcz} e da interação entre os sítios superficiais e as espécies eletrolíticas. Quando as NPs são colocadas em contato com soluções de cloreto de sódio (sal inerte), grupos presentes na superfície delas podem adsorver íons OH⁻ ou H⁺ os quais determinarão o potencial de densidade de carga do material. A carga superficial de cada adsorvente dependerá do pH da solução resultando em protonação ou desprotonação superficial.

O pH_{pcz} (região onde os diferentes pHs iniciais se ajustaram e apresentaram pHs finais próximos) das NPs, GR e NGM foi de 6,75, 6,82 e 6,75, respectivamente. Tais valores e comportamento pode ser observado no Gráfico 4.

Gráfico 4: Gráfico do pH_{pcz} para as NPs, GR e NGM.



As superfícies dos adsorventes se tornam positivamente carregadas quando há a associação com os prótons da solução, ou negativamente carregadas quando acontece a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas. Para as NPs e para o NGM, quando a solução estiver com pH abaixo de 6,75, as superfícies estarão carregadas positivamente, enquanto acima deste valor as superfícies apresentarão cargas negativas. Para o grafite o comportamento é similar, em valores de pHs abaixo de 6,82 a sua superfície estará positivamente carregada e acima desse valor, negativamente carregada.

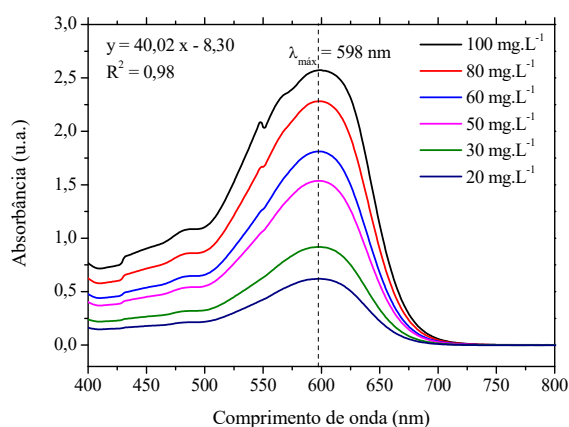
Para o corante aniônico (RB5), durante os testes adsorptivos sua carga deve ser oposta à dos nanomateriais adsorventes, para que haja uma maior interação eletrostática entre eles. Cargas iguais o processo de adsorção será desfavorecido devido à repulsão eletrostática. Dessa forma, o pH da solução do corante RB5 deve ser menor que o pH_{pcz} dos nanomateriais. Para um corante catiônico, que é o caso do azul de metileno o pH da solução deve ser maior que o pH_{pcz} dos nanomateriais utilizados. Esses valores serão determinados após o estudo de degradação dos respectivos corantes.

5.1.6 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DOS CORANTES

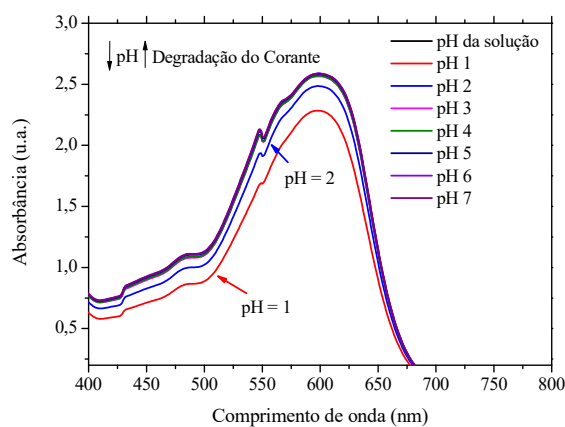
Para os comportamentos dos adsorvatos estudados neste trabalho, não é interessante que ocorra a degradação de nenhum dos corantes, pois resultados poderiam ser tratados de forma equivocada. O fator principal que pode gerar a degradação dos corantes é o pH do meio, assim, estudou-se o comportamento desses *versus* o pH da solução. O comportamento de degradação do corante pode ser visualizado pela redução da absorbância ao se alterar o pH do meio. Foram preparadas soluções padrão dos corantes RB5 e AM, em várias concentrações para obtenção da curva de calibração e seus espectros de absorção foram obtidos, Gráfico 5(a) e (c).

Observou-se que o corante RB5 degrada em pHs ácidos ($pH \leq 2,0$), Gráfico 5(b) e o corante AM degrada em pH básicos ($pH \geq 13,0$), Gráfico 5(d). Portanto, para os testes de adsorção do corante RB5 (aniônico) o pH do meio escolhido deve ser $2,0 \leq pH < pH_{pcz}$ e para a adsorção do AM (catiônico) o pH escolhido deve ser $pH_{pcz} < pH \leq 13,0$ de forma que a adsorção seja favorecida pela oposição eletrostática superficial dos adsorventes e dos adsorvatos.

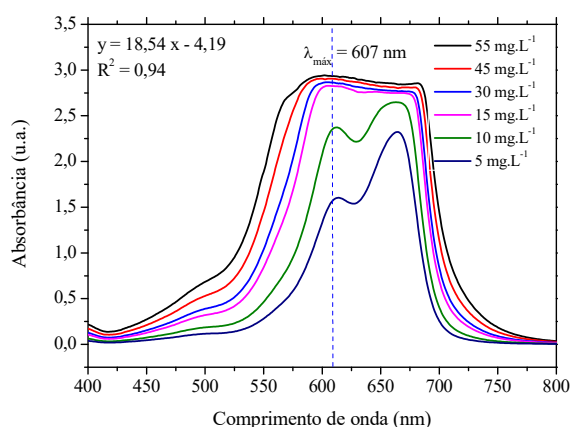
Gráfico 5: Espectros de absorvância na região do visível referente às soluções em diversas concentrações e efeito do pH na degradação do corante RB5 (a) e (b) e do corante AM (c) e (d), respectivamente.



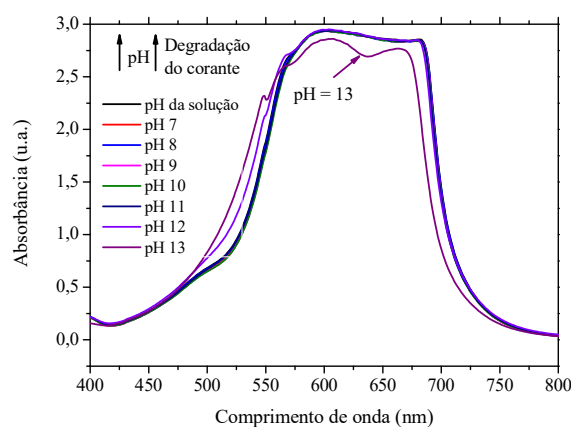
(a)



(b)



(c)

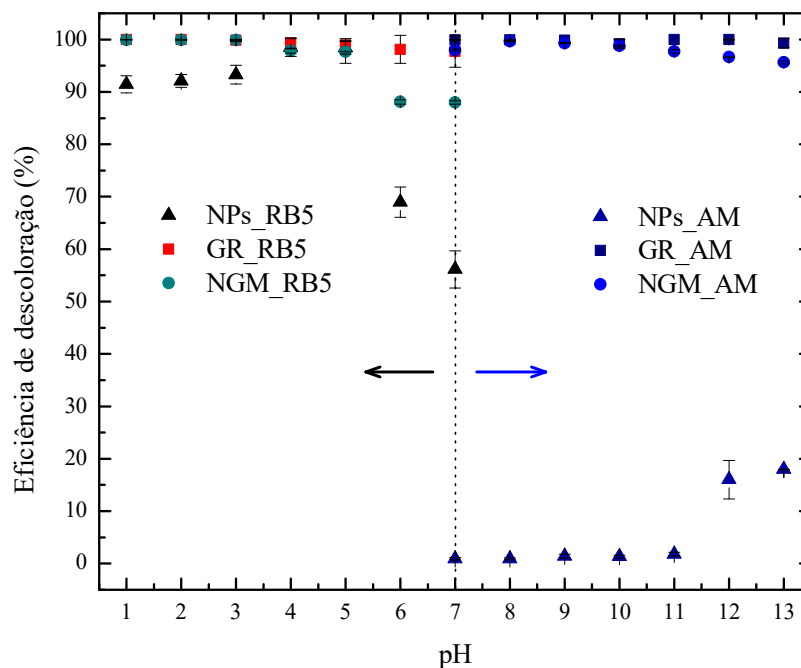


(d)

5.1.7 EFEITO DOS PHs DOS ADSORVENTES FRENTE AOS ADSORVATOS

O pH da solução de corante pode afetar a forma como este pode ser adsorvido à superfície dos nanomateriais NPs, GR e NGM. Dessa forma, iniciou-se o estudo adsorptivo com a variação do pH da solução do sistema adsorvente/adsorvato, no tempo de 120 minutos sob agitação a 700 rpm para encontrar o ponto de maior eficiência dos adsorventes na remoção dos corantes estudados, Gráfico 6. As medidas foram realizadas no espectrofotômetro na região do visível e as respectivas eficiências de adsorção de cada ponto foram calculadas conforme Equação 8.

Gráfico 6: Efeito do pH na adsorção dos corantes RB5 e AM com 0,01 g de NPs, GR e NGM em temperatura ambiente e 120 min de contato.



A eficiência de adsorção (%Ads) do RB5 frente às NPs é superior a 90% em $1,0 \leq \text{pH} \leq 5,0$, depois é reduzida gradativamente quando em pHs em torno de 6,0 e 7,0. Isso é devido ao caráter aniônico do corante combinado com as cargas superficiais das NPs que estão carregadas negativamente para $\text{pHs} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, ver Gráfico 4. Este resultado sugere que a adsorção é desfavorecida em $\text{pHs} \geq 6,0$. No sistema utilizando o grafite para adsorção do RB5 a %Ads é superior a 95% em todos os pHs. Já o NGM apresenta eficiência de adsorção do RB5 superior a 95% em $1,0 \leq \text{pH} \leq 5,0$, depois ela é reduzida para ~90% quando em pHs em torno de 6,0 e 7,0.

Os resultados de eficiência de adsorção foram satisfatórios em pHs entre 1,0 e 5,0 para todos os adsorventes de forma geral na adsorção do RB5. O pH 4,0 foi o escolhido para os demais testes de adsorção do corante preto (RB5), pois neste pH não foi observado a degradação desse corante, Gráfico 5(b). Outro fator para a escolha desse pH é que as cargas superficiais nas NPs, no GR e no NGM é favorecida (+), o que deve promover melhor interação adsorvente/adsorvato.

O sistema utilizando as NPs para adsorção do AM apresentou comportamento oposto ao RB5 devido ao caráter predominantemente catiônico desse corante, com maior eficiência de adsorção do corante em $\text{pH} \geq 12,0$ e sua redução em $\text{pHs} \leq 11,0$. Enquanto o GR e o NGM

continuaram apresentando %Ads máxima em toda a faixa de pHs estudada (7,0-13,0). Apesar dos excelentes resultados de adsorção do AM com o GR e o NGM em todos os pHs, o pH 12,0 foi o escolhido para os demais testes de adsorção. Esse parâmetro foi determinado visto que neste pH não foi observado a degradação do corante, Gráfico 5 (d), e a NP também se torna um adsorvente favorável para adsorção já que a %Ads aumentou apenas neste pH para o sistema AM-NPs, conforme pode ser visto no Gráfico 6. Para uma melhor avaliação, sugere-se estudos posteriores com menor concentração do adsorvente em questão, para que seja possível visualizar a sua saturação e obter valores mais robustos quanto ao comportamento frente às alterações de pH do meio.

5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

5.2.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A Tabela 7 apresenta a matriz de planejamento com os valores codificados, as médias das respostas em eficiência de adsorção (Ads_M), o desvio padrão (σ), o fator de correlação (R), a porcentagem de variação explicada (R^2) e o erro puro para cada sistema.

A qualidade do ajuste do modelo foi satisfatória para a eficiência de adsorção para todos os sistemas. Ela é determinada pelo coeficiente de correlação (R) que quantifica uma proporção da variação explicada por regressão linear em relação à variação total das respostas (0 a 100%), ou seja, quanto mais próximo de 1 estiver o fator R , melhor será o ajuste e mais otimizado será o processo. Enquanto o coeficiente de variação explicada (R^2) apresentado na Tabela 7 indica ajustes de ~78%, ~86 e ~100% com 95% de confiança, para os sistemas RB5-NPs, RB5-GR e RB5-NGM, respectivamente.

O ponto ótimo experimental para o sistema RB5-NPs e RB5-GR pode ser visto no ensaio 10, com 99,49% e 99,45% de eficiência de adsorção, respectivamente. Esses valores são obtidos quando todos os fatores se encontram no ponto central (15 mg de adsorvente, 70 mg L⁻¹ da solução de corante e 600 rpm de agitação). Já para o sistema RB5-NGM, o ponto ótimo experimental é obtido quando a massa do adsorvente e a velocidade de agitação estão nos níveis máximos (20 mg e 800 rpm), enquanto a concentração da solução de corante é a menor possível (40 mg L⁻¹), conforme ensaio 06 apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Matriz de planejamento para os ensaios adsorptivos do corante RB5 frente às NPs, ao GR e ao NGM com valores codificados, respostas, desvio padrão de cada ensaio e valores reais.

Ensaio	Fatores			RB5-NPs		RB5-GR		RB5-NGM	
	1	2	3	Ads_M	σ	Ads_M	σ	Ads_M	σ
01	-	-	-	70,38	0,23	99,18	0,35	52,84	0,06
02	+	-	-	98,87	0,05	99,26	0,47	72,91	0,34
03	-	+	-	16,49	0,69	90,02	0,76	24,41	0,11
04	+	+	-	40,95	3,09	90,10	1,74	43,02	0,03
05	-	-	+	97,67	0,00	95,37	5,28	40,79	0,23
06	+	-	+	99,32	0,05	97,94	0,47	97,73	0,80
07	-	+	+	30,34	0,37	98,05	0,68	21,17	0,17
08	+	+	+	84,16	0,66	97,11	0,60	54,93	0,44
09	0	0	0	99,19	0,03	97,87	0,89	48,18	0,41
10	0	0	0	99,49	0,03	99,45	0,44	50,73	0,03
11	0	0	0	99,36	0,00	98,35	0,98	49,00	2,06
R²=				77,83%		85,60%		99,79%	
R=				0,8822		0,9252		0,9989	
Erro puro =				0,0217		0,6561		1,6926	

Na Tabela 8 são exibidos os cálculos dos efeitos e dos fatores de controle e suas interações para o sistema corante RB5-NPs. Esta tabela reúne os resultados das análises e mostra a média global referente a uma combinação linear de todas as observações. Nela também estão inclusos os valores de “p” que serão utilizados para analisar a significância do sistema. Para isso foi realizado o teste “p” para 95% de confiança, onde valores menores que 0,05 serão classificados como significativos.

Com os dados da Tabela 8 é possível decidir se os efeitos das variáveis independentes (1, 2 e 3) e suas interações (12, 13, 23 e 123) são significativos ou não. Para isso, aplica-se o teste *t student* para 95% de confiança e 11 graus de liberdade, correspondente a um valor tabelado de 2,201 (de Barros Neto, Scarminio *et al.* 1995). Para que o efeito analisado seja considerado significativo no sistema RB5-NPs, seu valor absoluto precisa exceder o resultado da multiplicação do valor tabelado de *t student* pelo erro padrão calculado ($2,201 \times 0,104 = 0,23$).

Observa-se que todos os efeitos e interações foram significativos com valores maiores que 0,23 para o intervalo de confiança estudado. Esses resultados corroboram as análises do teste “p” pois todos os valores de p para esse sistema foram menores que 0,05.

Tabela 8: Cálculo da média e dos fatores de controle e suas interações na adsorção do RB5 nas NPs.

		p
Média Global:	76,02 ± 0,052	0,000
Efeitos principais:		
1 (Massa de NPs):	+ 27,10 ± 0,104	0,000
2 (Concentração do corante RB5):	- 48,58 ± 0,104	0,000
3 (Velocidade de agitação do sistema):	+ 21,20 ± 0,104	0,000
Interação de dois fatores:		
12	+ 12,04 ± 0,104	0,000
13	+ 0,63 ± 0,104	0,026
23	+ 7,33 ± 0,104	0,000
Interação de três fatores:		
123	+ 14,05 ± 0,104	0,000

Os efeitos 1 e 3 apresentaram valores próximos entre si, e positivos, indicando que ao passar do nível (-) (menor quantidade de NPs e menor velocidade de agitação) para o nível positivo (+) (maior quantidade de NPs e maior velocidade de agitação), há uma tendência a aumentar a eficiência de adsorção do meio, o que se explica com o fato da velocidade de agitação do sistema reduzir a resistência da camada periférica ao redor da partícula do adsorvente, e consequentemente aumentar a energia cinética das partículas do adsorvente e das moléculas do adsorvato quando agitadas na solução (do NASCIMENTO, *et al.* 2014), resultando numa maior possibilidade de ocorrer a adsorção.

O módulo do efeito 2 (|48,48|) foi maior que 0,23 e mostrou-se ser o valor de maior significância. Seu sinal negativo nesse efeito (2) é um indicativo de que a passagem do nível (+) (maior concentração de corante RB5) para o nível (-) (menor quantidade de corante RB5) acarreta o aumento da eficiência de adsorção. Embora a interação dos três efeitos 123 (+ 14,05) também seja significativo, o módulo da concentração do corante ainda foi o fator mais relevante. Fato explicado por Bertoline *et al.* (2011) quando avaliaram a quantidade de sítios ativos durante a adsorção do corante violeta cristal (24 a 236 mg L⁻¹) em diferentes concentrações e identificaram que a quantidade de sítios ativos disponíveis do adsorvato é o mesmo para baixas e altas concentrações (BERTOLINI e FUNGARO 2011), o que sugere que as concentrações mais baixas terão maior facilidade de serem adsorvidas devido a proporção de sítios ativos serem inversamente proporcional a concentração do adsorvato, o que favorece a eficiência de adsorção.

A presença de efeitos por pares ou a combinação de todos eles quando significativa, indica que eles devem ser analisados conjuntamente.

Na Tabela 9 encontram-se os dados dos efeitos e suas interações na adsorção para o sistema RB5-GR. Os valores absolutos dos efeitos principais e as interações deles para o sistema RB5-GR precisam exceder 1,26 ($2,201 \times 0,573$).

Tabela 9: Cálculo da média e dos fatores de controle e suas interações na adsorção do RB5 no GR.

		p
Média Global:	96,61 ± 0,286	0,000
Efeitos principais:		
1 (Massa de GR):	+ 0,45 ± 0,573	0,516
2 (Concentração do corante RB5):	- 4,12 ± 0,573	0,018
3 (Velocidade de agitação do sistema):	+ 2,48 ± 0,573	0,049
Interação de dois fatores:		
12	- 0,88 ± 0,573	0,265
13	+ 0,37 ± 0,573	0,586
23	+ 5,04 ± 0,573	0,012
Interação de três fatores:		
123	-0,88 ± 0,573	0,265

Observa-se que o efeito 1 e as interações 12, 13 e 123 não se mostraram significativas pelo teste *t student*, resultados confirmados pelo teste p. No fator 3 (+2,48), o sinal positivo indica que se aumentar a velocidade de agitação, isto é, passar do nível (-) para o nível (+), há uma probabilidade de aumento na eficiência de adsorção do meio, como já explicado anteriormente, esse fato está atrelado ao aumento da energia cinética entre as moléculas do adsorvato e as partículas do adsorvente, favorecendo a interação entre elas e resultando em maior eficiência de adsorção.

Já para o fator 2, o módulo do efeito ($|4,12|$) foi maior que 1,26 apresentando-se significativo em 95% de confiança, corroborando o resultado principal do sistema RB5-NPs, Tabela 8. Onde a redução da concentração de corante resultará numa tendência de elevação da eficiência de adsorção do meio (Bertolini e Fungaro 2011). A interação entre os fatores 23 também se mostrou significativa indicando ser mais importante que os valores individuais já que seu valor absoluto é 5,04. Ou seja, o aumento da velocidade de agitação e a redução da concentração de corante aumentará a adsorção no processo estudado.

Na Tabela 10 são mostrados os valores dos efeitos e suas interações na adsorção do RB5 no NGM.

Tabela 10: Cálculo da média e dos fatores de controle e suas interações na adsorção do RB5 no NGM.

		p
Média Global:	50,52 ± 0,460	0,000
Efeitos principais:		
1 (Massa de NGM):	+ 32,35 ± 0,920	0,002
2 (Concentração do corante RB5):	-30,19 ± 0,920	0,002
3 (Velocidade de agitação do sistema):	+ 5,36 ± 0,920	0,039
Interação de dois fatores:		
12	-6,16 ± 0,920	0,018
13	+ 13,00 ± 0,920	0,006
23	-1,02 ± 0,920	0,070
Interação de três fatores:		
123	-5,43 ± 0,920	0,039

Os valores absolutos dos efeitos e suas interações nesse sistema (RB5-NGM) precisam exceder 2,02 (2,201 x 0,920). Observa-se que o módulo do efeito 2 para esse sistema (|30,19|) também foi um dos efeitos mais significativos, indicando que para a adsorção do RB5, quanto menor a concentração desse corante, maior será a eficiência de adsorção do meio.

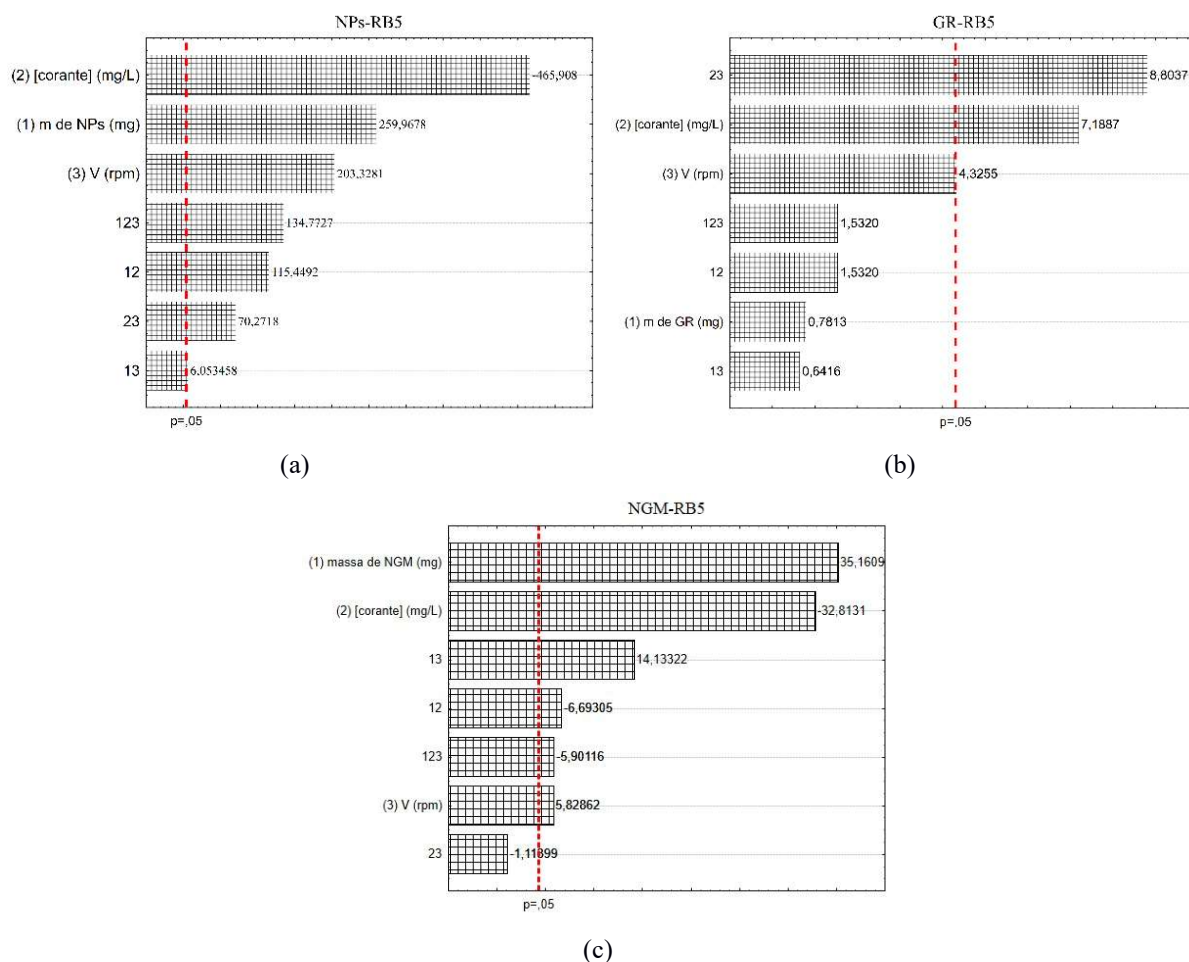
Notavelmente, de acordo com as Tabelas 8, 9 e 10, a concentração do corante RB5 é o fator de maior influência do sistema adsorativo com os nanomateriais utilizados, visto que em todos os sistemas apresentou efeito significativo. Esse resultado era esperado e já foi abordado por diferentes pesquisadores corroborando os resultados obtidos nesse trabalho (ABSALAN, *et al.* 2011, AI, *et al.* 2011, BHATTACHARYYA, *et al.* 2017).

No uso do adsorvente NGM, dentre os efeitos avaliados, o efeito 1 foi o mais significativo, indicando que ao sair do nível (-) para o nível (+), ou seja, com o aumento da massa em mg de NGM melhor será a resposta do sistema em termos de eficiência de adsorção, esse resultado era esperado até certa quantidade de adsorvente adicionada, depois não haverá aumento na eficiência, pois a quantidade de sítios ativos e áreas superficiais serão muito maiores que a quantidade de molécula de corante a ser adsorvida (AI, *et al.* 2011). Por essa razão o DCCR é realizado nesse trabalho para verificar os pontos axiais e analisar se há estabilização ou não do processo.

O módulo da interação 12 e as interações 13 e 123 também se apresentaram significativos em 95% de confiança com valores de p menores que 0,05 e devem ser avaliados em conjuntos.

No Gráfico 7 estão apresentados os gráficos de Pareto para todos os sistemas (RB5-NPs, RB5-GR e RB5-NGM). Pode-se observar que todos os fatores considerados significativos estão ilustrados nos gráfico de Pareto, Gráfico 7, à esquerda da linha tracejada vermelha, ou seja, corrobora as discussões sobre os efeitos e suas interações realizadas com o auxílio do teste "p" para 95% de confiança.

Gráfico 7: Gráficos de Pareto para os sistemas (a) RB5-NPs, (b) RB5-GR e (c) RB5-NGM nas condições estudadas.



Após a avaliação dos adsorventes (NPs, GR e NGM) durante a adsorção do corante aniônico RB5, duas matrizes foram montadas para analisar a influência dos efeitos e suas interações durante a remoção de um corante catiônico AM pelas NPs e pelo GR. A Tabela 11 mostra as médias e os desvios padrão de cada ensaio para ambos os adsorventes.

Tabela 11: Matriz de planejamento para os ensaios adsorptivos do corante AM nas NPs e no GR com valores codificados e respostas e desvio padrão de cada ensaio com valores reais.

Ensaio	Fatores			AM-NPs		AM-GR	
	1	2	3	Ads_M	σ	Ads_M	σ
01	-	-	-	36,76	0,30	100,00	0,00
02	+	-	-	36,20	0,12	99,96	0,06
03	-	+	-	8,95	0,74	99,93	0,05
04	+	+	-	10,70	1,73	100,00	0,00
05	-	-	+	58,21	0,36	99,79	0,06
06	+	-	+	52,88	0,12	99,83	0,00
07	-	+	+	38,66	0,74	99,98	0,02
08	+	+	+	39,18	1,48	99,98	0,02
09	0	0	0	59,13	0,27	99,98	0,03
10	0	0	0	53,67	0,18	99,98	0,03
11	0	0	0	56,26	1,74	100,00	0,00
R²=				68,56%		87,63%	
R=				0,8280		0,9361	
Erro puro =				7,4496		0,0001	

A qualidade do ajuste do modelo foi satisfatória para a eficiência de adsorção para todos os sistemas. Enquanto o coeficiente de variação explicada indicou ajuste satisfatório em torno de 88% para o sistema AM-GR, mas a variação não foi considerada de boa qualidade para o sistema AM-NPs, visto que seu R^2 apresentou valor abaixo de 70% em 95% de confiança.

O ponto ótimo experimental para o sistema AM-NPs pode ser visto no ensaio 09, com 59,13% de eficiência de adsorção. Esses valores são obtidos quando todos os fatores se encontram no ponto central (15 mg de adsorvente, 30 mg L⁻¹ da solução de corante e 600 rpm de agitação). Já para o sistema AM-GR, todos os ensaios apresentaram eficiência de adsorção próxima a 100%, conforme Tabela 11. Esse resultado sugere que o grafite é um adsorvente bastante promissor para remediação ambiental e que apresenta máxima eficiência de processo para quaisquer níveis dos fatores escolhidos e estudados nesse trabalho.

Com os dados da Tabela 11 é possível obter uma combinação linear de todas as observações e identificar os valores dos efeitos (massa de NPs e GR, concentração do corante AM e velocidade de agitação do sistema) e suas interações para cada sistema. Assim é possível identificar quais os dados de maior adsorção do corante AM. Na Tabela 12 estão os cálculos da média global da eficiência de adsorção e dos fatores de controle no sistema AM-NPs.

Com esses valores é possível definir quais efeitos foram significativos de forma individual ou conjuntamente. Conforme a Tabela 12, para que o efeito seja significativo em 95% de confiança, ele precisa exceder o valor da multiplicação de $2,201 \times 1,931 = 4,25$.

Tabela 12: Cálculo da média e dos fatores de controle e suas interações na adsorção do AM - NPs.

		p
Média Global:	40,96 ± 0,966	0,000
Efeitos principais:		
1 (Massa de NPs):	-0,91 ± 1,931	0,685
2 (Concentração do corante AM):	-21,64 ± 1,931	0,007
3 (Velocidade de agitação do sistema):	+ 24,08 ± 1,931	0,006
Interação de dois fatores:		
12	+ 2,04 ± 1,931	0,401
13	-1,50 ± 1,931	0,518
23	+ 5,02 ± 1,931	0,121
Interação de três fatores:		
123	+ 0,89 ± 1,931	0,691

Vê-se que o comportamento dos efeitos na adsorção do sistema AM-NPs foi bastante diferente quando comparado com os do corante RB5. Enquanto para o AM apenas a interação 23 (+ 5,02) se apresentou significativa, para o RB5 todos os fatores devem ser avaliados conjuntamente. Além disso, ao avaliar a interação 23, pelo teste p a interação desses efeitos não seria considerada significativa, esse fato é curioso, mas pode ser explicado devido a interação 23 estar próxima do erro do efeito, não se apresentou tão significativa assim. Se observar o Gráfico 8 (a), os valores do teste p corroboram aos dados estatisticamente encontrados no gráfico de Pareto.

Um caso interessante é que os fatores mais significativos nesse sistema apresentam sinais opostos, o que quer dizer que quanto menor a concentração do corante AM (+ → -) e maior a velocidade de agitação do sistema AM-NPs (- → +), provavelmente melhor será a resposta de eficiência do processo em termos de adsorção do meio, resultado esperado e similar ao comportamento do corante RB5.

Na Tabela 13 são mostrados os resultados dos cálculos da média global e dos fatores de controle para o sistema AM-GR.

Tabela 13: Cálculo da média e dos fatores de controle e suas interações na adsorção do AM-GR

		p
Média Global:	99,95 ± 0,004	0,000
Efeitos principais:		
1 (Massa de GR):	+ 0,02 ± 0,008	0,165
2 (Concentração do corante AM):	+ 0,08 ± 0,008	0,010
3 (Velocidade de agitação do sistema):	-0,08 ± 0,008	0,010
Interação de dois fatores:		
12	+ 0,02 ± 0,008	0,165
13	+ 0,003 ± 0,008	0,788
23	+ 0,09 ± 0,008	0,007
Interação de três fatores:		
123	-0,04 ± 0,008	0,044

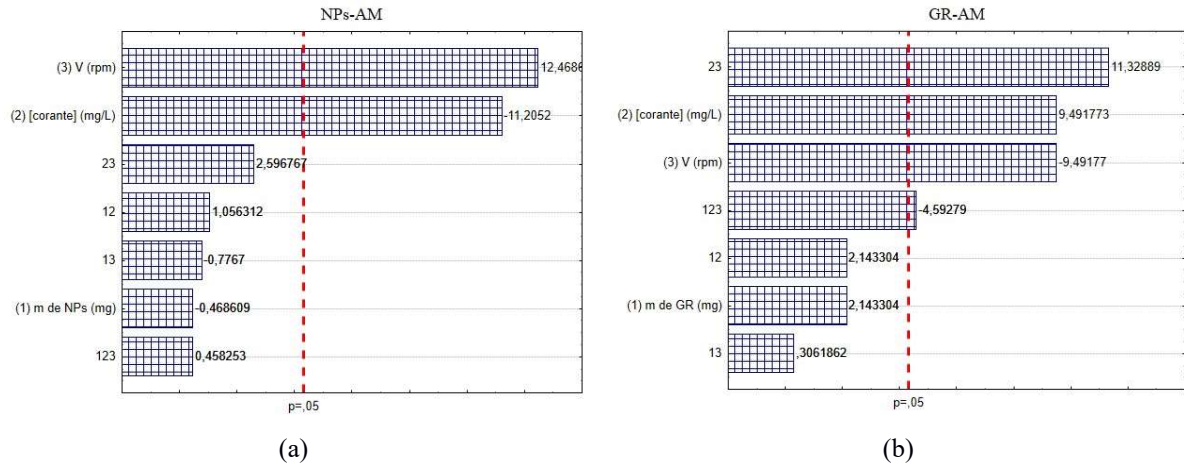
Pela média global no sistema com GR pode-se inferir que a eficiência de adsorção do sistema foi positiva e favorável como um todo. Entretanto, ao avaliar quais efeitos são superiores a 0,02, ($2,201 \times 0,008$), tem-se que a massa de GR não é um fator determinante na eficiência de adsorção do AM, ou seja, independentemente da quantidade de massa utilizada, a eficiência de adsorção não tenderá a aumentar. Esse fato se deve, provavelmente, devido às altas áreas de superfícies dos grafites (LI, 2008) não saturando o material mesmo em pequenas quantidades de miligrama.

Além disso, a interação da massa de grafite com a concentração de corante (interação 12) também apresentou o mesmo valor do erro do efeito calculado (0,02) e a interação da massa com a velocidade (interação 13) apresentou valor muito inferior ao erro do efeito (0,003). Esses valores podem ser um indicativo que não só a massa, mas também sua interação com as outras variáveis do processo são de baixa significância para o processo de adsorção do AM.

A concentração (efeito 2) e a velocidade (efeito 3) quando avaliadas separadamente apresentam-se significativas, porém com diferentes respostas ao processo. Os valores dos efeitos 2 e 3 mostram que o corante AM quando em altas concentrações pode ser removido do meio com maior eficiência quando em velocidades mais baixas. O interessante é que a interação desses fatores também é significativa e possui maior valor, indicando que de fato esses efeitos necessitam serem avaliados em conjunto. Mais interessante ainda é que a resposta, eficiência de adsorção, do sistema avaliado contradiz os dados da literatura, onde se observa que quanto maior for a velocidade de agitação do sistema, maior será a eficiência dele (VEIT, 2018)

No Gráfico 8 é possível visualizar os efeitos significativos realizados pelo *t student* e observar que os resultados do teste p corroboram as discussões desenvolvidas. Os efeitos que são significativos estão à esquerda da linha tracejada vermelha, indicando que apenas valores menores que 0,05 são significativos e quando parametrizados em conjunto favorecerá a adsorção.

Gráfico 8: Gráficos de Pareto para os sistemas (a) AM-NPs e (b) AM-GR nas condições estudadas.



Todos os valores médios, as variâncias e os erros padrão estimados foram calculados pelas equações dispostas na Tabela 14.

Tabela 14: Equações utilizadas para os cálculos das médias, variâncias e erros padrão.

Média	Variância	Erro padrão
$Ads_M = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$	$S^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$	$ep(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}}$

Em que: Ads_M é a média calculada, x_i é o valor da amostra, N é o tamanho da amostra, S^2 é a variância e n é o tamanho da amostra estimada, ep é o erro padrão.

5.2.2 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL

Como em processos adsorptivos é comum a existência de muitos fatores ou variáveis que afetem a qualidade global do tratamento do efluente têxtil, a metodologia do DCCR pode ser utilizada. Através do DCCR pode-se estimar em quais pontos axiais o sistema está estabilizado e não terá o processo otimizado ao aumentar uma quantidade de determinado fator. Por exemplo, no tópico 5.2.1 ao avaliar o sistema RB5-NGM foi observado que a massa de adsorvente tinha efeito positivo no processo, isto é, quanto maior a massa, maior seria a

eficiência de adsorção. Entretanto, isso nem sempre ocorre, pois o sistema pode estabilizar com uma quantidade de massa menor do que a estimada.

A superfície de resposta (SR) pode estimar coeficientes de regressão polinomial para a geração de um modelo empírico que aproxime uma relação (inicialmente desconhecida ou até mesmo conhecida, porém complexa) entre os fatores e as respostas do processo. Levando em consideração algumas relações entre os fatores de caráter desconhecido avaliado no tópico 5.2.1, ao analisar o sistema de adsorção do AM frente ao material grafitico, a superfície de resposta é útil exatamente quando não há conhecimento da relação exata entre os fatores.

Para avaliar os fatores e seus níveis de maiores influências no processo, foi montada a matriz de planejamento com a média dos valores de eficiência de adsorção (AdS_M) e os desvios padrão associados para os sistemas RB5-NPs, RB5-GR e RB5-NGM são apresentados na Tabela 15.

A qualidade do ajuste do modelo foi satisfatória para a eficiência de adsorção em todos os sistemas e apresentou coeficiente de correlação acima de 0,8. Todos os processos adsorptivos do corante RB5 avaliados frente aos três adsorventes utilizados nesse trabalho apresentaram coeficiente de variação explicada acima de 70%, em 95% de confiança, são eles: ~71%, ~83% e ~89%, para os sistemas RB5-NPs, RB5-GR e RB5-NGM, respectivamente. Ao comparar o modelo quadrático obtido pelo DCCR com o modelo linear, observa-se que houve melhor ajuste do modelo linear (~78%, ~86 e ~99%) para o sistema estudado.

O ponto ótimo experimental obtido após aplicação do DCCR para o sistema RB5-NPs pode ser visto no ensaio 16, com 99,49% de eficiência de adsorção, nas mesmas condições avaliadas no tópico 5.2.1 após realização do ensaio 10. Esses valores são obtidos quando todos os fatores se encontram no ponto central (15 mg de adsorvente, 70 mg L⁻¹ da solução de corante e 600 rpm de agitação). Já para o sistema RB5-GR, quanto maior a massa de GR, mais próximo dos 100% de eficiência adsorptiva ao remover o corante. Portanto, para otimizar esse processo, deve-se adicionar 23,41 mg de GR para adsorver 70 mg L⁻¹ de corante a 600 rpm de agitação. O ensaio 06 teve sua eficiência de adsorção próxima a 100%, conforme Tabela 15 e o ponto ótimo para o sistema RB5-NGM ocorre quando a massa de nanocompósito e agitação do sistema são máximas, isto é, 20 mg e 800 rpm, respectivamente, enquanto a concentração de corante deve ser a menor possível (40 mg L⁻¹). Esse resultado combinado com os resultados da Tabela 7 na seção 5.2.1 sugere que o corante RB5 é o adsorvato de melhor performance frente aos adsorventes utilizados neste trabalho.

Tabela 15: Matriz de planejamento DCCR do ensaio adsorptivo do corante RB5 frente às NPs, GR e NGM com valores codificados e respostas e desvio padrão de cada ensaio com valores reais.

Ensaio	Fatores			RB5-NPs		RB5-GR		RB5-NGM	
	1	2	3	Ads_M	σ	Ads_M	σ	Ads_M	σ
01	-	-	-	70,38	0,23	99,18	0,35	52,84	0,06
02	-	-	+	97,67	0,00	99,26	0,47	40,79	0,23
03	-	+	-	16,49	0,69	90,02	0,76	24,41	0,11
04	-	+	+	30,34	0,37	90,10	1,74	21,17	0,17
05	+	-	-	98,87	0,05	95,37	5,28	72,91	0,34
06	+	-	+	99,32	0,05	97,94	0,47	97,73	0,80
07	+	+	-	40,95	3,09	98,05	0,68	43,02	0,03
08	+	+	+	84,16	0,66	97,11	0,60	54,93	0,44
09	-1,68	0	0	48,19	0,72	85,61	5,98	35,19	0,31
10	+168	0	0	99,37	0,07	99,59	0,38	80,62	0,14
11	0	-1,68	0	53,43	15,34	98,77	0,58	97,54	0,34
12	0	+1,68	0	72,73	0,05	98,46	0,88	17,75	0,24
13	0	0	-1,68	64,17	0,55	98,85	1,15	67,41	0,07
14	0	0	+1,68	99,47	0,14	98,66	0,47	94,37	0,21
15	0	0	0	99,20	0,03	97,87	0,89	50,73	0,03
16	0	0	0	99,49	0,03	99,45	0,44	49,00	2,06
R²=				71,31%		82,64%		88,78%	
R=				0,8444		0,9090		0,9422	
Erro puro =				0,0420		1,2482		1,4964	

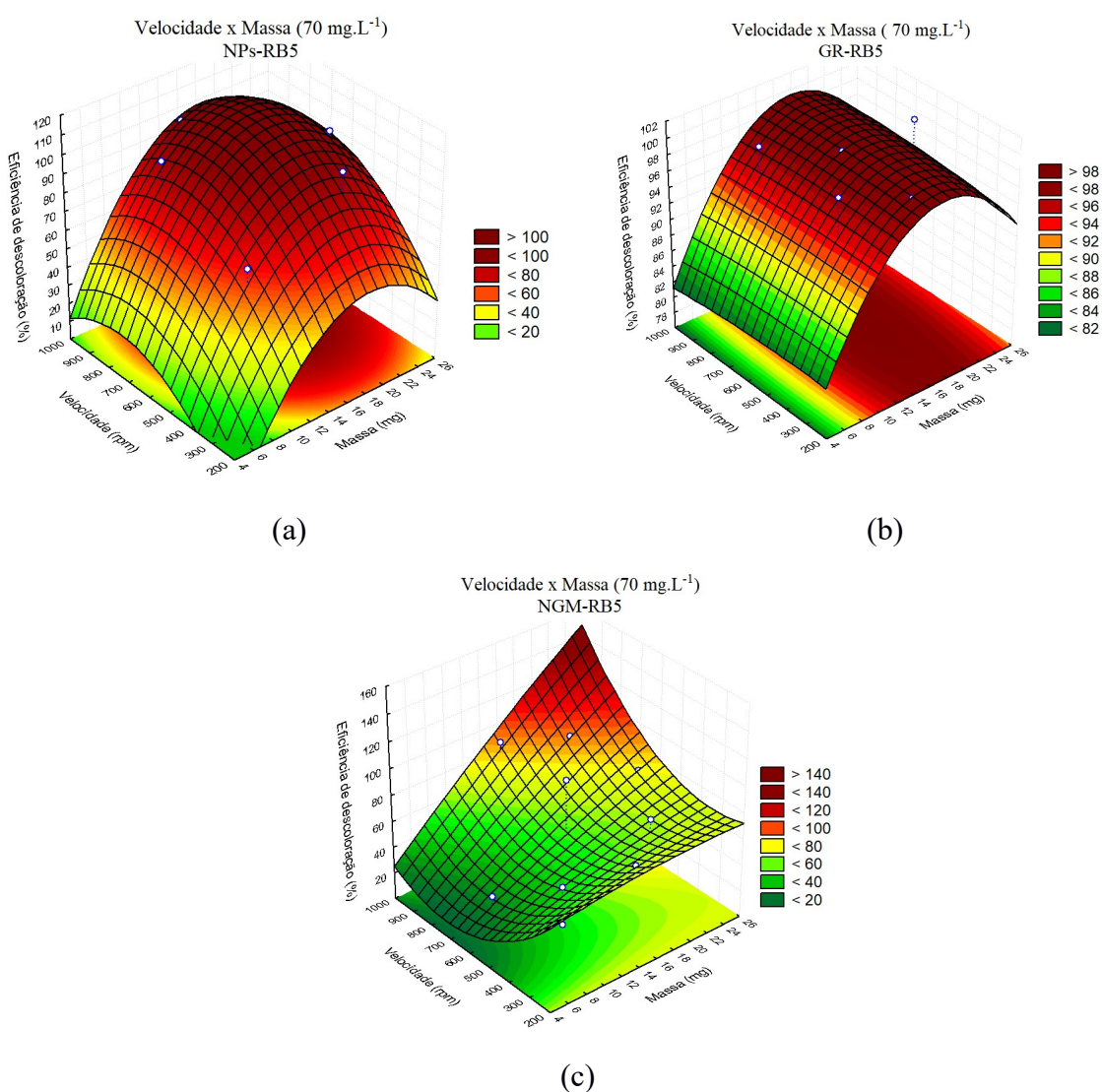
Os resultados da avaliação dos efeitos dos parâmetros do processo adsorptivo do RB5 foram obtidos usando a matriz fatorial apresentada na Tabela 15 e a metodologia da superfície de resposta que permitiu investigar os parâmetros e a forma de interação entre eles.

Para avaliar a superfície de resposta do processo de adsorção do corante RB5, a variável concentração (fator 2) foi fixada no PC e a eficiência de adsorção frente à variação da velocidade de agitação do sistema e a massa de adsorvente foi analisada.

Observou-se que a eficiência máxima de adsorção tanto para as NPs quanto para o GR ocorre no experimento 06 quando os parâmetros são estabelecidos nos pontos centrais, nível de controle (0) para o fator 1 (massa de adsorvente) e para o fator 3 (velocidade de agitação). Esse comportamento pode ser visto no Gráfico 9 (a), ao observar que a curva de resposta se encontra posicionada mais para a esquerda.

Já o comportamento do NGM, apresentou parametria otimizada, tanto para o fator 1 quanto para o fator 3, no nível + α (23,41 mg e 936,35 rpm), ou seja, quanto maior a velocidade de agitação do sistema e maior a concentração de adsorvente no meio, mais eficiente será a adsorção. Esse fato é explicado pelo aumento da energia cinética, interação entre adsorvente e adsorvato e maior quantidade de sítio ativos na superfície do adsorvente. Vale ressaltar que esses valores contradizem as superfícies (a) e (b) do Gráfico 9, mas corrobora o resultado encontrado no planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais.

Gráfico 9: Superfície de resposta mostrando efeito de interação da velocidade de agitação (rpm) e da massa de adsorvente (mg) para adsorção de 70 mg L⁻¹ do corante RB5 frente a eficiência de adsorção.



O mesmo estudo foi realizado para o corante AM. Logo, a média dos valores de eficiência de adsorção (%*Ads_M*) e os desvios padrão associados para os sistemas AM-NPs, e AM-GR são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Matriz de planejamento DCCR do ensaio adsorptivo do corante AM frente às NPs e GR com valores codificados e respostas e desvio padrão de cada ensaio com valores reais.

Ensaio	Fatores			AM-NPs		AM-GR	
	1	2	3	Ads_M	σ	Ads_M	σ
01	-	-	-	36,76	0,30	100,00	0,00
02	-	-	+	58,21	0,36	99,79	0,06
03	-	+	-	8,95	0,74	99,93	0,05
04	-	+	+	38,66	0,74	99,98	0,02
05	+	-	-	36,20	0,12	99,96	0,06
06	+	-	+	52,88	0,12	99,87	0,06
07	+	+	-	11,47	1,72	99,97	0,05
08	+	+	+	39,18	1,48	99,98	0,02
09	-1,68	0	0	42,82	0,33	100,00	0,00
10	+168	0	0	17,86	2,13	99,94	0,09
11	0	-1,68	0	42,98	1,99	100,00	0,00
12	0	+1,68	0	7,05	0,07	99,98	0,02
13	0	0	-1,68	34,29	0,03	100,00	0,00
14	0	0	+1,68	57,32	0,06	99,96	0,06
15	0	0	0	59,13	0,27	99,98	0,03
16	0	0	0	53,67	0,18	100,00	0,00
R²=				93,68%		63,30%	
R=				0,9678		0,7956	
Erro puro =				14,9058		0,0002	

Os valores de eficiência de adsorção variaram de cerca de 7% a 59% para a adsorção do AM frente às NPs e manteve-se constante em torno de 100% para a adsorção do AM nos materiais gráfiticos. Esses resultados indicam que os adsorventes tiveram melhores eficiências adsorptivas para o corante RB5 quando comparados ao corante AM. Esse comportamento pode estar relacionado às diferentes cargas dos corantes ou até mesmo a estrutura molecular deles, favorecendo ou não a sua remoção frente aos adsorventes estudados.

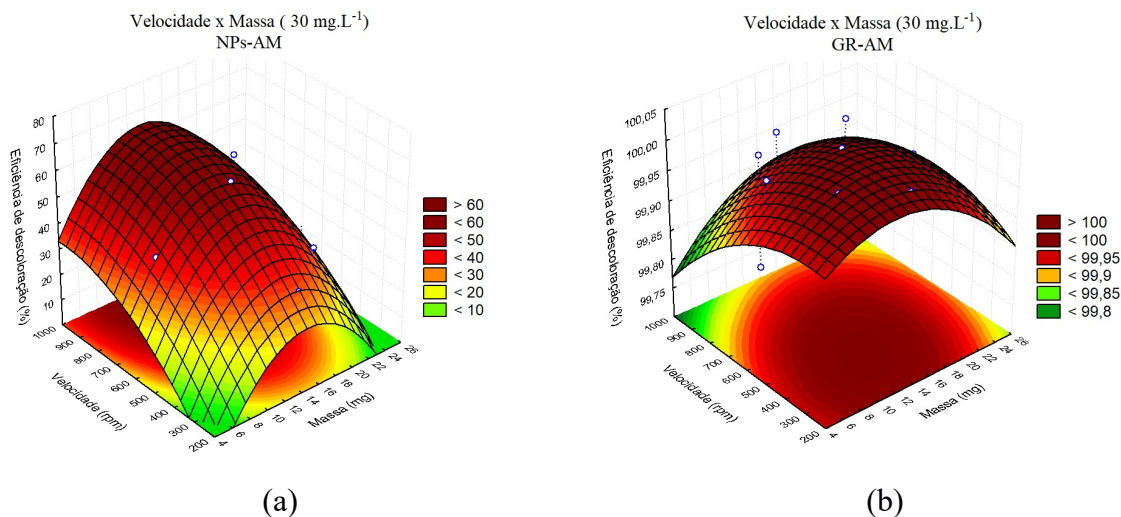
A qualidade do ajuste do modelo foi satisfatória para a eficiência de adsorção para o sistema AM-NPs, mas não foi satisfatório para o sistema AM-GR. Entretanto, esses valores apresentados na Tabela 16 são intrigantes, pois o sistema que teve maior coeficiente de correlação ($\sim 0,97$) e maior coeficiente de variação explicada ($\sim 94\%$) em 95% de confiança, foi o que apresentou maior erro (~ 15).

O ponto ótimo experimental obtido após aplicação do DCCR para o sistema AM-NPs pode ser visto no ensaio 15, com 59,13% de eficiência de adsorção, nas mesmas condições avaliadas no tópico 5.2.1 após realização do ensaio 09. Esses valores são obtidos quando todos os fatores se encontram no ponto central (15 mg de adsorvente, 30 mg L⁻¹ da solução de corante e 600 rpm de agitação). Já para o sistema AM-GR, todos os ensaios apresentaram eficiência de adsorção próxima a 100%, corroborando os resultados da Tabela 11 no tópico 5.2.1. Esse resultado sugere que o grafite é um adsorvente bastante promissor para remediação ambiental e que apresenta máxima eficiência mesmo após a extrapolação dos dados.

Os resultados da avaliação dos efeitos dos parâmetros do processo adsorptivo do AM foram obtidos usando a matriz fatorial, Tabela 16, e a metodologia da superfície de resposta que permitiu investigar os parâmetros e a forma de interação entre eles.

Ao fixar a concentração do corante (fator 2) de AM no PC (nível 0 = 30 mg.L⁻¹) pôde-se comparar as superfícies de resposta da eficiência de adsorção frente a variação da velocidade de agitação do sistema e a massa de adsorvente, conforme Gráfico 10. Observa-se que a eficiência máxima de adsorção para as NPs ocorreu no ponto central para o fator 1 (15 mg de NPs) e no nível + α (936,35 rpm) para o fator 3. Já o comportamento do AM-GR, apresentou como parametria otimizada, tanto para o fator 1 quanto para o fator 3, o nível - α (6,59 mg de GR e 263,64 rpm, respectivamente). Ou seja, quanto menor a velocidade de agitação do sistema e menor a concentração de adsorvente no meio, maior será a adsorção. Esse processo não é explicado pela interação das moléculas de adsorvato com as partículas de adsorvente, mas pode ser explicado pela alta área de superfície do material grafítico, disponibilizando maior quantidade de sítios ativos para adsorção mesmo em baixas concentrações do mesmo.

Gráfico 10: Superfície de resposta mostrando efeito de interação da velocidade de agitação (rpm) e da massa de adsorvente (mg) para adsorção de 30 mg L⁻¹ do corante AM frente a eficiência de adsorção.

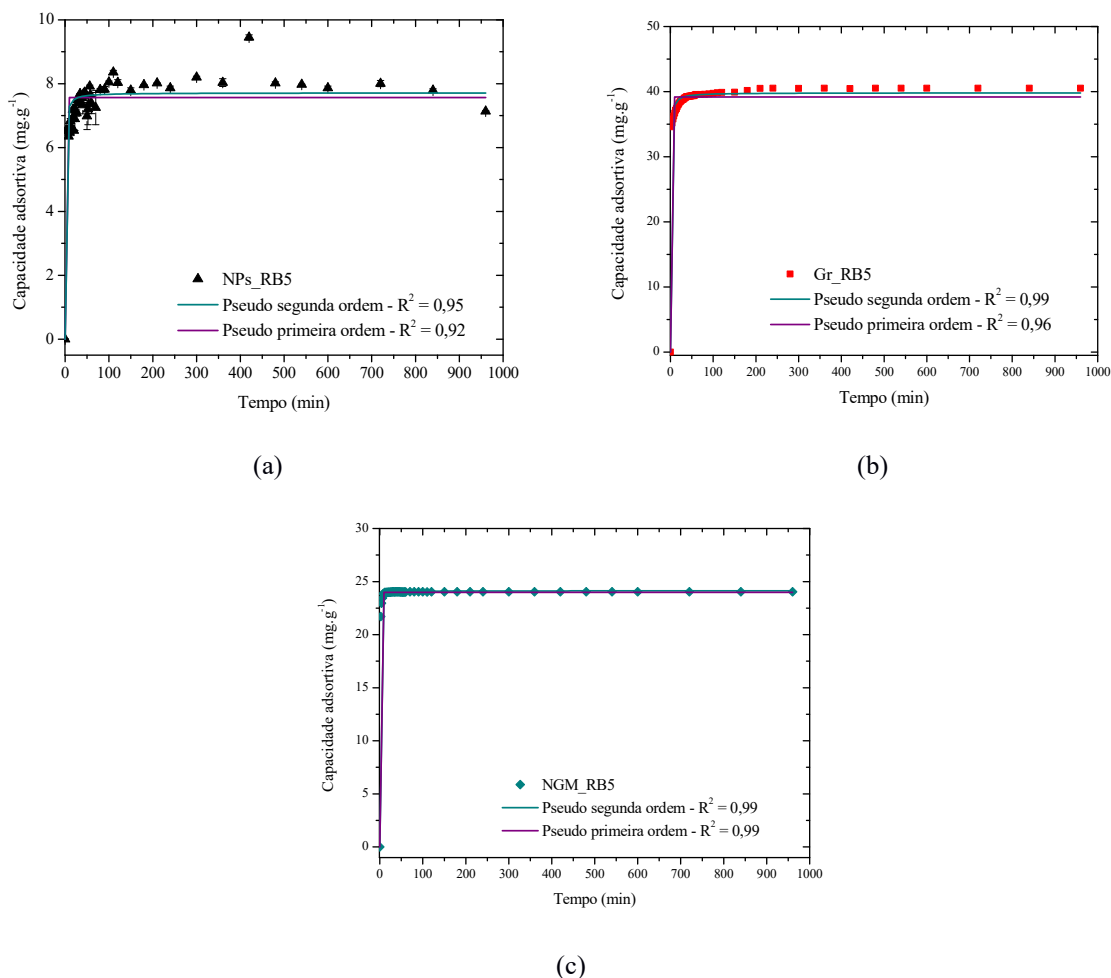


5.3 ADSORÇÃO DOS CORANTES RB5 PELOS NANOMATERIAIS

5.3.1 CINÉTICA

Os modelos baseados em processos de regressão não linear de pseudo primeira ordem-PPO (Equação 1) e pseudo segunda ordem-PSO (Equação 2 2) referente a velocidade de adsorção foram aplicados aos dados experimentais para os sistemas RB5-NPs, RB5-GR e RB5-NGM. O tempo de análise da cinética foi de 2 a 960 minutos, com os valores de concentração inicial de corante, massa de adsorvente e velocidade de agitação fixos em 100 mg L⁻¹, 10 mg e 600 rpm. As absorbâncias de cada alíquota de 10 mL foram acompanhadas pelo espectrofotômetro na região do visível.

Gráfico 11: Adequações dos sistemas (a) RB5-NPs, (b) RB5-GR e (c) RB5-NGM aos modelos de PPO e PSO.



As curvas obtidas pelo modelo de pseudo primeira ordem apresentaram o coeficiente de determinação $R^2= 0,92$ para RB5-NPs, $R^2= 0,96$ para RB5-GR e $R^2= 0,99$ para RB5-NGM, Tabela 17.

Tabela 17: Constantes obtidas pela modelagem das isotermas de PPO e PSO da velocidade de adsorção do RB5 nas NPs, no GR e no NGM.

Adsorvente	Isoterma	q_1	k_1	q_2	k_2	R^2
NPs	PPO	7,57	0,98	-	-	0,92
	PSO	-	-	7,71	0,23	0,95
GR	PPO	39,18	0,96	-	-	0,96
	PSO	-	-	39,82	0,05	0,99
NGM	PPO	23,99	1,14	-	-	0,99
	PSO	-	-	24,13	0,21	0,99

Os modelos de PPO e PSO apresentaram ajuste acima de 90% aos dados experimentais da cinética de adsorção para todos os sistemas (RB5-NPs, RB5-GR e RB5-NGM). Isto é esperado, pois o coeficiente de determinação encontra-se próximo a 1 para os dois modelos e para os 3 sistemas avaliados Tabela 17. Com isso, se tem um indicativo que a velocidade de ocupação dos sítios ativos pelo adsorvato é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente, esse fato é explicado pelo modelo de PPO e condiz com os resultados experimentais (AKSU 2001). Enquanto que o modelo cinético de PSO assume que o processo adsorativo é de natureza físico-química e envolve a participação de ligações covalentes ou iônicas entre o adsorvente e adsorvato, ou seja, não ocorre apenas a sobreposição das moléculas dos corantes sob as áreas superficiais dos adsorventes por meio de ligações secundárias de van der Waals, também há um forte indicativo que ocorre a formação de ligações químicas mais fortes, favorecendo o processo adsorativo (HO e MCKAY 1999, AKSU 2001).

Os resultados confirmam os dados do efeito do tempo em que a velocidade da reação é acelerada nos instantes iniciais de contato do adsorvente com o adsorvato e reduzida à medida que os sítios ativos são preenchidos. Além disso, é possível observar que o NGM apresentou valores de capacidade adsorativa mais elevados que os das NPs e mais baixos que o GR, por exemplo, ao avaliar os Gráfico 11 (a), (b) e (c) no tempo fixo 200 minutos de ensaio, têm-se para as NPs ($q_e \sim 8 \text{ mg g}^{-1}$) < NGM ($q_e \sim 24 \text{ mg g}^{-1}$) < GR ($q_e \sim 40 \text{ mg g}^{-1}$). Esse resultado é bom e esperado, uma vez que a síntese de um nanocompósito é realizada com o objetivo de combinar propriedades dos seus precursores em um material final. Observa-se que os resultados exibidos no Gráfico 11 demonstram que os níveis de remoção do corante foram rápidos nos primeiros minutos do experimento alcançando valores de capacidade adsorativa maiores do que cerca de 7 mg g^{-1} , $\sim 35 \text{ mg g}^{-1}$, $\sim 24 \text{ mg g}^{-1}$ para as NPs, GR e NGM, respectivamente, seguido do aumento da capacidade adsorativa relativamente lento até atingirem o equilíbrio em 30 minutos.

5.3.2 EQUILÍBRIO

Com base nos dados experimentais da concentração do corante RB5 após o equilíbrio (C_e), foi possível calcular a quantidade do corante adsorvido nos nanomateriais utilizados, Equação 3. Foram construídas as isotermas de adsorção no tempo de equilíbrio fixo em 300 minutos observado pela cinética de adsorção, Gráfico 11. Observa-se que os resultados exibidos no Gráfico 11 demonstram que os níveis de remoção do corante foram rápidos nos primeiros minutos do experimento para todos os adsorventes, porém, foi definido realizar os experimentos

por um tempo de 300 minutos, para garantir que a modelagem das isotermas levaria em conta qualquer interferência, eliminando a possibilidade de ocorrer dessorção no sistema ao extrapolar o tempo de equilíbrio.

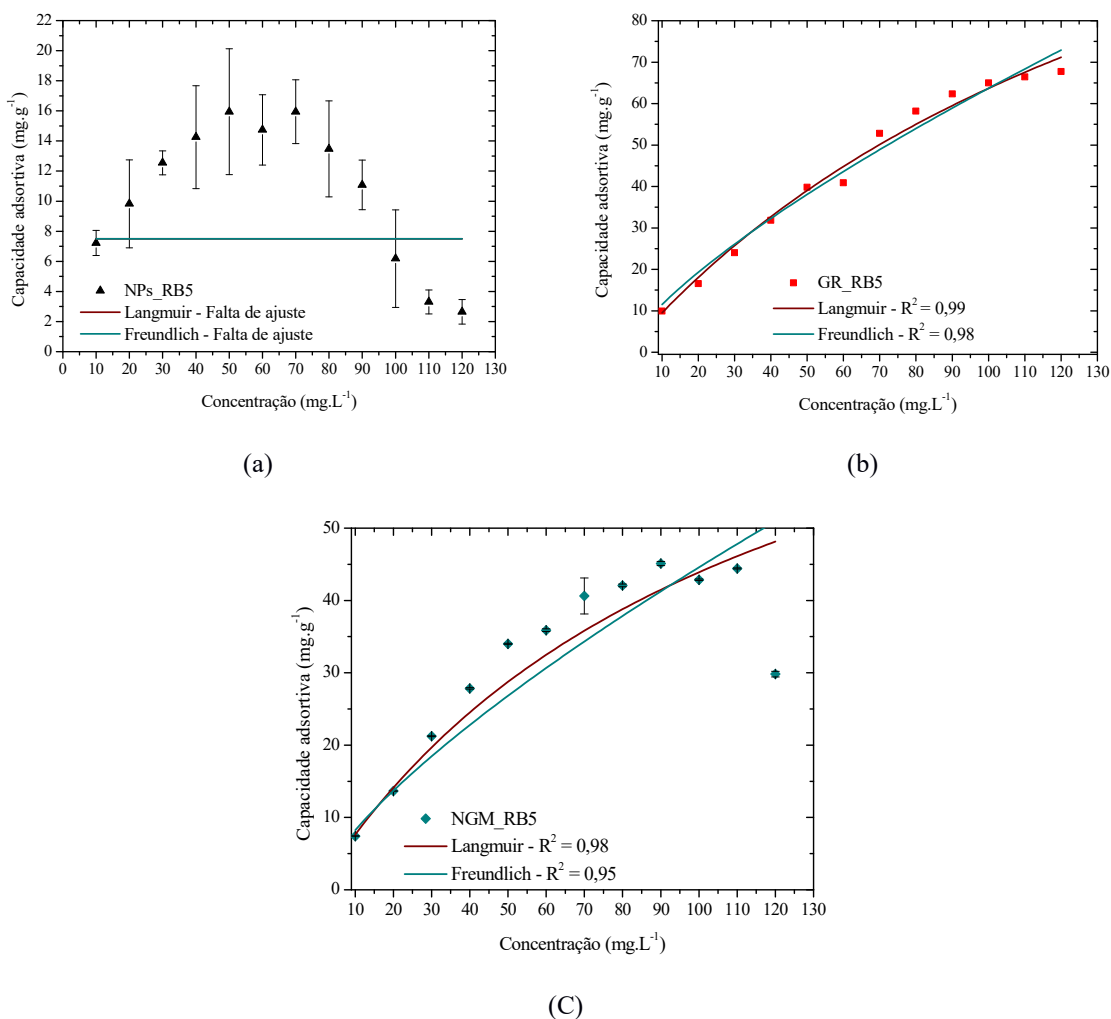
O efeito da concentração na adsorção do corante pelas NPs, GR e NGM foi analisado sob um tempo de 300 min para avaliar a estabilidade do processo. O objetivo deste teste foi analisar a influência da concentração do adsorvato na adsorção, através da resposta da capacidade adsortiva (q_e), Equação 3.

Observou-se no Gráfico 12 (b) e (c) que ao aumentar a concentração da solução do corante de $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ para $120,0 \text{ mg L}^{-1}$, houve um aumento de $10,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para $\sim 70,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para o material grafitico e ao aumentar a concentração da solução de corante de $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ para $110,0 \text{ mg L}^{-1}$, houve um aumento de $7,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para $\sim 40,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para o nanocompósito.

A concentração elevada do corante (120 mg L^{-1}) após 300 minutos teve um efeito negativo na capacidade adsortiva do corante, isto é um indicativo que o NGM não teve sua área superficial saturada, ou seja, não explorou toda sua capacidade adsortiva em elevada concentração de corante. Esse resultado é curioso porque a capacidade adsortiva dos materiais geralmente é explorada em elevadas concentrações.

Observando separadamente o Gráfico 12 (a), observa-se que houve falta de ajuste para os dados de equilíbrio isotérmico das NPs. Alguns fatores devem ser levados em consideração, primeiro, os desvios padrões experimentais calculados estão bastante elevados, segundo, o comportamento esperado de aumento da capacidade adsortiva das NPs com o aumento da concentração de corante pode ser visualizado até a concentração de 70 mg L^{-1} e por fim, os desvios nas concentrações mais elevadas já se apresentam bem menores (barra de erro). Esses fatores sugerem que os dados experimentais podem ter sofrido alguma variação externa que não foi percebida e devem ser refeitos ou a tendência de elevação gradual da capacidade adsortiva das NPs é de fato esperada até concentrações de corante em torno de 70 mg L^{-1} e saturada após essa concentração ou ainda que houve dessorção das moléculas de corante adsorvidos nas camadas superficiais externas das NPs.

Gráfico 12: Isotermas de equilíbrio de adsorção da solução de RB5 a diferentes concentrações frente às (a) NPs, (b) ao GR e (c) ao NGM, a temperatura ambiente, tempo = 300 min e pH=4,0.



Os dados experimentais para o processo adsorptivo do corante RB5 frente ao GR e NGM foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, conforme (Equação 4) Equações 4 e 5, respectivamente. Quanto mais próximo de 1 for o coeficiente de determinação (R^2) melhor será o ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich. Desse modo, percebe-se que os sistemas RB5-GR e RB5-NGM apresentaram ajuste em torno de 98% e aproximadamente 95%, respectivamente para o modelo de Freundlich e em torno de 99% e aproximadamente 98% para o modelo de Langmuir, Tabela 18.

Como os dois modelos foram bem ajustados para os sistemas RB5-GR e RB5-NGM, tem-se uma indicação de adsorção multicamada (Freundlich) e monocamada (Langmuir) simultaneamente.

Tabela 18: Parâmetros isotérmicos do corante RB5 nas NP, GR e NGM medidos para 300 min de equilíbrio, a TA e pH= 4,0.

Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
	K_L	$Q_{\text{máx}}$	R^2	K_F	n	R^2
NPs	-----Falta de ajuste-----					
GR	0,01	173,81	0,99	2,09	1,35	0,98
NGM	0,01	92,85	0,98	1,53	1,36	0,95

Ao comparar os resultados das isotermas com a Figura 3, observa-se que o sistema RB5-NPs apresenta comportamento adsorptivo irreversível enquanto os sistemas RB5-GR e RB5-NGM apresentam comportamento extremamente favorável, conforme modelos de isotermas determinados pela IUPAC. Segundo Lázaro (2008), os valores de $1/n$ do modelo de Freundlich podem demonstrar a viabilidade da adsorção. Para valores entre 0 e 1, o processo de adsorção é classificado como favorável. No caso da adsorção do RB5, o valor de $1/n$ foi de 0,74 e 0,73, frente ao GR e ao NGM, respectivamente, podendo-se considerar que a adsorção do RB5 foi favorável para os adsorventes utilizados.

6 CONCLUSÃO

Nanocompósitos de grafite magnético foram sintetizados por rota hidrotermal simples e inédita a partir da magnetita e materiais grafíticos. Os nanomateriais foram caracterizados e o poder adsortivo desses frente ao corante RB5 e AM foi avaliado.

Com base nos resultados de DRX, as NPs de magnetita apresentaram fase cristalina cúbica, o material carbonáceo apresentou difratograma característico de um material grafítico e o NGM apresentou picos característicos do GR e das NPs. Através das análises do NGM por IV foram identificados os estiramentos do modo vibracional das ligações tetraédricas e octaédricas de Fe-O. Esses resultados comprovam que existe interação entre o grafite e as NPs, e que a síntese hidrotermal foi eficiente. As áreas superficiais das NPs se apresentaram em torno de $220,15 \pm 19,81 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o modelo BET, enquanto o grafite comercial apresentou área em torno de $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, valor superior ao encontrado pela análise porosimétrica das NPs. Os valores de %Ads dos materiais grafíticos superiores aos das NPs no decorrer do trabalho corrobora as inferências de quanto maior a área superficial, melhor a resposta adsortiva. A magnetita e o GR são classificados como mesoporoso e macroporoso, respectivamente, o que afirma a informação de serem bons adsorventes para remediação ambiental. Baseado no resultado da magnetometria, as NPs apresentaram comportamento ferromagnético, o que sugere que esses materiais podem ser bastante promissores para a remoção de meios por atração magnética.

Foi confirmado que para valores de pH mais baixos durante a adsorção do corante RB5 e para pHs mais altos na adsorção do corante AM, a %Ads é favorecida. Com base nas análises estatísticas, o adsorvato RB5 foi o que apresentou melhor interação com os adsorventes utilizados. Baseado no teste *t student* e no teste p, para todos os sistemas, o fator 2 (concentração do corante) e o fator 3 (velocidade de agitação do sistema) apresentaram-se como os parâmetros mais significativos, o que sugere que eles devem ser avaliados conjuntamente.

O estudo cinético indicou que o modelo de PSO apresentou melhor ajuste. O estudo do equilíbrio de adsorção foi conclusivo para os modelos de Langmuir e Freundlich e sugere comportamento adsortivo em monocamada e multicamada.

A viabilidade do uso das NPs, GR e NGM para remoção dos corantes propostos de soluções aquosas é positiva. Dessa forma, as NPs e o NGM tornam-se mais indicadas devido ao bom desempenho ao remover os corantes em altas concentrações, às suas altas capacidades adsortivas e consequentemente, a possibilidade de recuperação e reutilização deles em outros processos adsortivos ou secundários.

7 PERSPECTIVAS

- ❖ Repetir as medidas de DRX e IV para o nanocompósito sintetizado;
- ❖ Avaliar as propriedades magnéticas do nanocompósito e comparar com as das NPs e do grafite puro pela análise de magnetometria;
- ❖ Realizar as análises de porosimetria do grafite puro, das NPs e do NGM;
- ❖ Efetuar medidas de Raman para os materiais carbonáceos;
- ❖ Executar o DCCR para o sistema AM-NGM.
- ❖ Montar a tabela da ANOVA para todos os sistemas e identificar quais sistemas são preditivos (Teste F);
- ❖ Avaliar a capacidade de regeneração e reutilização para cada sistema;
- ❖ Analisar a capacidade adsorptiva dos três adsorventes frente a um efluente real coletado in loco.

REFERÊNCIAS

- ABSALAN, G.; ASADI, M.; KAMRAN, S.; SHEIKHIAN, L. e GOLTZ, D. M. "Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier." *Journal of hazardous materials*, v. 192(2), p. 476-484, 2011.
- AI, L.; ZHANG, C. e CHEN, Z. "Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite." *Journal of hazardous materials*, v. 192(3), p. 1515-1524, 2011.
- AKSU, Z. "Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling." *Biochemical Engineering Journal*, v. 7(1), 79-84, 2001.
- AKSU, Z. "Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature." *Separation and Purification Technology*, v. 21(3), p. 285-294, 2001.
- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C. e KANER, R. B. "Honeycomb carbon: a review of graphene." *Chemical reviews*, v. 110(1), 132-145, 2009.
- AMARAL, F. M. Avaliação da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil por processo anaeróbio seguido de aeróbio, Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
- AMARAL, M. V.; DA SILVA, A. L.; DE BRITO, D. J. M.; BRANCO, D. K. S. e FERREIRA, M. O. "A questão ambiental no pólo de confecções de caruaru: um primeiro ensaio à luz dos instrumentos econômicos de proteção ambiental." *Estudos do CEPE*(35), p. 108-132, 2012.
- ANASTOPOULOS, I.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; FU, J.; MITROPOULOS, A. C. e KYZAS, G. Z. "Use of nanoparticles for dye adsorption." *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 39(6), p. 836-847, 2018.
- MICRO, S. D. A. e PERNAMBUCO, P. E. d. E. de; "Estudo Econômico do Arranjo Produtivo Local de Confecções do Agreste Pernambucano, 2012." Relatório Final. Recife, Brasil, 2012.
- BATISTA, P. T. O. "Análise de riscos do processo produtivo de uma indústria do setor têxtil.", 2018.
- BELACHEW, N.; DEVI, D. R. e BASAVAIAH, K. "Facile green synthesis of l-methionine capped magnetite nanoparticles for adsorption of pollutant Rhodamine B." *Journal of Molecular Liquids*, v. 224, p. 713-720, 2016.
- BERTOLINI, T. C. e FUNGARO, D. A. "Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão." *Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world*. São Paulo, 2011.
- BHARATH, G.; ALHSEINAT, E.; PONPANDIAN, N.; KHAN, M. A.; SIDDIQUI, M. R.; AHMED, F. e ALSHARAEH, E. H. "Development of adsorption e electrosorption techniques for removal of organic and inorganic pollutants from wastewater using novel magnetite/porous

graphene-based nanocomposites." *Separation and Purification Technology*, v. 188, p. 206-218, 2017.

BHATTACHARYYA, A.; MONDAL, D.; ROY, I.; SARKAR, G.; SAHA, N. R.; RANA, D.; GHOSH, T. K.; MANDAL, D.; CHAKRABORTY, M. e CHATTOPADHYAY, D. "Studies of the kinetics and mechanism of the removal process of proflavine dye through adsorption by graphene oxide." *Journal of Molecular Liquids*, v. 230, p. 696-704, 2017.

BROADBENT, A. D. "Basic principles of textile coloration.", 2001.

CARVALHO, T. E. M. D. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão, Universidade de São Paulo, 2010.

CHANG, M. e SHIH, Y.-H. "Synthesis and application of magnetic iron oxide nanoparticles on the removal of Reactive Black 5: Reaction mechanism, temperature and pH effects." *Journal of environmental management*, v. 224, p. 235-242, 2018.

ARAÚJO, A. C. V. de. "Síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 , nanocompósitos de Fe_3O_4 com polímeros e materiais carbonáceos.", 2011.

COELHO, G. F.; GONÇALVES, A. J.; SOUSA, R.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; e DOMINGUES, C. V. R. "Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas." *Journal of Agronomic Sciences*, Umuarama, v. 3, p. 291-317, 2014.

CORNELL, R. M. e SCHWERTMANN, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, John Wiley & Sons, 2003.

ARAUJO, W. C. de e FONTANA, M. E. "Análise do gerenciamento dos resíduos de tecidos gerados pela indústria de confecções do agreste de pernambuco." *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, v. 6(1), p. 101-124, 2017.

BARROS NETO, B. de, SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos, Editora da UNICAMP, 1995.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, Q. D. de e RAULINO, G. S. C. "Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais." *Biblioteca de Ciências e Tecnologia*, 2014.

DWIVEDI, P. e TOMAR, R. S. "Bioremediation of textile effluent for degradation and decolourization of synthetic dyes: A review." *International Journal of Current Research in Life Sciences*, v. 7(04), p. 1948-1951, 2018.

EL-NAGAR, K.; SANAD, S. H.; MOHAMED, A. S. e RAMADAN, A. "Mechanical properties and stability to light exposure for dyed Egyptian cotton fabrics with natural and synthetic dyes." *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 44(7), p. 1269-1279, 2005.

ERSAN, G.; APUL, O. G.; PERREAULT, F. e KARANFIL, T. "Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review." *Water research*, v. 126, p. 385-398, 2017.

FORGACS, E.; CSERHATI, T. e OROS, G. "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review." *Environment international*, v. 30(7), p. 953-971, 2004.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. e PERALTA-ZAMORA, P. "Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas." *Química nova*, 2000.

FREITAG, J. A. Adsorção do corante azul de metileno na rama de mandioca (*Manihot esculenta crantz*), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

GIRI, S.; DAS, N. e PRADHAN, G. "Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 389(1-3), p. 43-49, 2011.

GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B. "Corantes têxteis." *Química Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUARDA, V. e CAMPOS, L. "Bases ecofisiológicas da assimilação de carbono e suas implicações na produção de forragem." *Embrapa Pesca e Aquicultura-Documentos (INFOTECA-E)*, 2014.

HARTONO, T.; WANG, S.; MA, Q. e ZHU, Z. "Layer structured graphite oxide as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solution." *Journal of colloid and interface science*, v. 333(1), p. 114-119, 2009.

HO, Y.-S. e MCKAY, G. "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process biochemistry*, v. 34(5), p. 451-465, 1999.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J. e FORSTER, C. F. "Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat." *Environmental Technology*, v. 17(1), p. 71-77, 1996.

IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; CARNEIRO, L. M.; TAUCHERT, E. e PERALTA-ZAMORA, P. "Degradação de corantes reativos por processo Foto-Fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe^{3+} ." *Química Nova*, v. 33(8), p. 1640-1645, 2010.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; BHATTI, H. N. e NOUREN, S. "Dyes adsorption using clay and modified clay: a review." *Journal of Molecular Liquids*, v. 256, 395-407, 2018.

KUSRINI, E.; SAKADEWA, O.; PASCA, G.; USMAN, A. e YULIZAR, Y. Selective Adsorption of Textile Dyes using Pre-treated Graphite Waste and Graphite/ Fe_3O_4 Composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 2018.

LI, C.; DONG, Y.; YANG, J.; LI, Y. e HUANG, C. "Modified nano-graphite/ Fe_3O_4 composite as efficient adsorbent for the removal of methyl violet from aqueous solution." *Journal of Molecular Liquids*, v. 196, p. 348-356, 2014.

- LI, W.; ZHU, A.; STEWART, A.; LIU, Z.; CHENG, Y.-B.; ZHAO, Z. e HE, H. "Solvent effects on adsorption kinetics, dye monolayer, and cell performance of porphyrin-sensitized solar cells." *RSC Advances*, v. 6(115), p. 114037-114045, 2016.
- LI, X. e CHEN, G. "Surface modified graphite nanosheets used as adsorbent to remove 1, 2-dichlorobenzene from water." *Materials Letters*, v. 63(11), p. 930-932, 2009.
- LUCENA, L. M. D. Estudo do processo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (*Coccus nucifera* L.) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil, Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
- MACIEL, S. E. D. L "Avaliação da adsorção de manganês na zeólita sintética ZSM-5 antes e após a sua utilização como catalisador do craqueamento de petróleo.", 2012.
- MAHMOODI, N. M.; MAROOFI, S. M.; MAZARJI, M. e NABI-BIDHENDI, G. "Preparation of modified reduced graphene oxide nanosheet with cationic surfactant and its dye adsorption ability from colored wastewater." *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 20(5), p. 1085-1093, 2017.
- MORAES, C. M. D. "Estudo da difusão de corantes reativos em tecido de algodão." 2010.
- MOTA, T. L. R. "Influência de condições de síntese de sílica sol-gel sobre sua estrutura mesoporosa e comportamento de adsorção de azul metileno.", 2019.
- NGOMSIK, A.-F.; BEE, A.; DRAYE, M.; COTE, G. e CABUIL, V. "Magnetic nano-and microparticles for metal removal and environmental applications: a review." *Comptes Rendus Chimie*, v. 8(6-7), p. 963-970, 2005.
- OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D. e PEREIRA, M. C. "Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review." *Química Nova*, v. 36(1), p. 123-130, 2013.
- PALYS, B. *Handbook of Graphene, Volume 6: Biosensors and Advanced Sensors*, Wiley, 2019.
- PANDYA, A.; PANDYA, C. e DAVE, B. "Biodegradation of toxic dyes and textile dye effluent—a review." *Development*, v. 5(03), 2018.
- ROBLEDO, V. H. Z; MACHUCA, M. A. V.; SOTO, J. L. M.; EQUIHUA, J. L. P.; CARDONA, A. A. V.; CALVILLO, M. D. L. e GONZÁLEZ, J. V. "Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México." *Revista internacional de contaminación ambiental*, v. 33(2), p. 221-235, 2017.
- SAAD, D.; BYRNE, D. e DRECHSEL, P. "Social perspectives on the effective management of wastewater." *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, v. 253, 2017.
- SALEM, M. A., ELSHARKAWY, R. G. AYAD M. I. e ELGENDY M. Y. "Silver nanoparticles deposition on silica, magnetite, and alumina surfaces for effective removal of Allura red from aqueous solutions." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, p. 1-16, 2019.

SCHÄFER, T. M. Z. "Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4).", 2017.

SILVA, K. S. D. Estudo da eficiência adsorptiva de materiais carbonáceos frente a um corante aniônico, Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

TAN, L.-L.; ONG, W.-J.; CHAI, S.-P. e MOHAMED, A. R. "Reduced graphene oxide- TiO_2 nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide." *Nanoscale research letters*, v. 8(1), p. 465-465, 2013.

VANKAR, P. S. "Chemistry of natural dyes." *Resonance*, v. 5(10), p. 73-80, 2000.

VANUCHI, V. C. F. "Corantes naturais da cultura indígena no ensino de química.", 2019.

VIEIRA, M.; FRASSON, C.; COSTA, T. e CIPRIANO, D. Jr "MAS & Cunha, AG Estudo através de RMN de ^{13}C no estado sólido sobre a síntese de óxido de grafite utilizando diferentes precursores grafíticos." *Quim. Nova*, v. 40, p. 1164-1171, 2017.

YANG, B.; GUO, Y.; ZHANG, S.; WEN, T. e ZHAO, C. "Synthesis of graphene by microwave irradiation for dye adsorption." *RSC Advances*, v. 4(110), p. 64771-64780, 2014.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R. e RUOFF, R. S. "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications." *Advanced Materials*, v. 22(35), p. 3906-3924, 2010.